N° d'ordre 208 Année 1968

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

en vue de l'obtention du

TITRE DE DOCTEUR - INGÉNIEUR

par

Mireille REIG

Ingénieur E. N. S. C. S.
Licenciée-ès-sciences
Assistante à la faculté des Sciences

1re THÈSE

INFLUENCE DES GAZ ADSORBÉS SUR LA RECRISTALLISATION SUPERFICIELLE DES MÉTAUX

2e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 1er avril 1968 devant la commission d'examen :

MM. H. FORESTIER.....*Président*
S. GOLDSZTAUB.....*Examinateur*
R. ROHMER.....*Examinateur*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547018_0019

N° d'ordre 208 Année 1968

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

en vue de l'obtention du

TITRE DE DOCTEUR - INGÉNIEUR

par

Mireille REIG

Ingénieur E. N. S. C. S.
Licenciée-ès-sciences
Assistante à la faculté des Sciences

1re THÈSE

INFLUENCE DES GAZ ADSORBÉS SUR LA RECRISTALLISATION SUPERFICIELLE DES MÉTAUX

2e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 1er avril 1968 devant la commission d'examen :

MM. H. FORESTIER.....*Président*
S. GOLDSZTAUB.....*Examinateur*
R. ROHMER.....*Examinateur*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

IVERSITE DE STRASBOURG
FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyens Honoraires : A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, G. MILLOT

Professeurs Honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, H. GAULT, Mle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, Ch. SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences Honoraire : R. WEIL.

Professeurs :

H.J. MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H. FORESTIER	T.	Chimie générale
J. ROTHE	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A. MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J. BYE	T.	Chimie Physique
R. LOMBARD	T.	Chimie organique
Mle M. PEREY	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER	T.	Physique générale et physique corpusculaire
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie minérale
Mle A. GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE	T.	Physique générale
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique
J. BRENET	T.	Electrochimie
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF	T.	Physique générale
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG	T.	Physique
J.P. LONCHAMP	T.T.P.	Physique
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R. ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A. ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie
A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J. COGNE	T.T.P.	Géologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle

A. GALLMANN	T.T.P.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique
J. PARROD	T.T.P.	Chimie
R. WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D. MAGNAC	T.T.P.	Physique
M. DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P. ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D. BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
M. ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E. DANIEL	T.	Physique expérimentale
P. CHEVALLIER	T.	Physique
J. GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P. CARTIER	T.	Mathématiques M.P.C.
G. REEB	T.	Topologie
F. NORGUET	T.	Analyse supérieure
R. CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J. WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M. BRINI	P.S.C.	Chimie
G. PERNY	P.S.C.	Physique
R. BARO	P.S.C.	Physique
H. DURANTON	P.S.C.	Botanique
R. WEISS	T.T.P.	Chimie
P. FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J. LERAY	P.S.C.	Physique
J.P. SCHWING	P.S.C.	Chimie
M. SIESKIND	P.S.C.	Physique
G. MONSONEGO	P.S.C.	Physique mathématique
P. GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C. WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères industriels
P.A. MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G. WEILL	P.S.C.	Physique
J.M. BLOCH	T.	Chimie
A. CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E. FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J. LUCAS	P.S.C.	Géologie
G. GLAESER	T.	Mathématiques
J.J. THIEBOLD	P.S.C.	Biologie animale

Professeurs Associés :

S.R. DE GROOT	Physique
K. VESELY	Physicochimie macromoléculaire
R. MARCHESSAULT	Physicochimie macromoléculaire
G. LUMER	Mathématiques
R. MORIARTY	Chimie organique
J. AUSLANDER	Physique corpusculaire

Maîtres de Conférences

H. DANAN	Physique
Mme Ch.WINTER	Physique
J.P. EBERHART	Minéralogie
Mme D. CAGNIANT	Chimie
X. FERNIQUE	Mathématiques
J. STREITH	Chimie
J.H. WEIL	Chimie Biologique
F. GAUTIER	Physique propédeutique
G. SUTTER	Physique électronique
D. FOATA	Mathématiques
J.L. VERDIER	Mathématiques
J.M. LEHN	Chimie
Cl. ROBERT	Physique
M. LACROUTE	Biologie végétale
M. GOUNOT	Botanique
J. PRADINES	Mathématiques
A. GIRARDIE	Biologie animale
F. BECKER	Physique mathématique
J. DEHAND	Chimie minérale
Cl. GODBILLON	Mathématiques
M. KAROUBI	Mathématiques
A. MIGNOT	Mathématiques appliquées

Maîtres de conférences Associés :

V. AVANISSIAN	Mathématiques
R.A. MASSY-WESTROPP	Chimie organique
Ch. JEFFORD	Chimie organique

Secrétaire : G. SAINT-PE

A la mémoire de mon père

A ma mère

A mon mari

A mes enfants

A Monsieur Hubert FORESTIER

Professeur à la Faculté des Sciences
de Strasbourg

Directeur de l'Ecole Nationale
Supérieure de Chimie

Hommage de profonde
reconnaissance

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de Strasbourg, sous la direction de Monsieur le Professeur H. FORESTIER, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg. Qu'il nous soit permis de lui exprimer ici toute notre reconnaissance; il ne nous a ménagé ni ses conseils, ni son appui.

Les conseils précieux de Monsieur le Professeur S. GOLDSZTAUB, Directeur de l'Institut de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Strasbourg, nous ont permis de corriger certaines imperfections contenues dans le manuscrit original; nous lui exprimons notre reconnaissance sincère.

Nous exprimons tous nos remerciements à Monsieur R. ROHMER, Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail.

Nous sommes heureuse de pouvoir remercier Monsieur A. CLAUSS, Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg, pour les conseils et les encouragements qu'il nous a prodigués.

Nos remerciements vont également à tous nos camarades de laboratoire, et en particulier à Mademoiselle J. BOISSIER, Maître-Assistant, qui participa à la réalisation de l'étude roentgenographique et à Monsieur M. DAIRE, Maître-Assistant, qui contribua à la mise en équation des résultats.

I N T R O D U C T I O N

La chimie des corps solides est avant toute chose une chimie des surfaces. L'interruption brutale de la périodicité du réseau cristallin à la surface confère à celle-ci des propriétés particulières. Si l'étude directe des couches les plus superficielles est possible, à l'heure actuelle, elle reste néanmoins délicate. Tout effet susceptible d'entraîner des modifications de l'état de surface mérite, de ce fait, une étude approfondie qui contribuera, par voie indirecte, à une meilleure connaissance des propriétés de la surface. Il en est ainsi de l'adsorption physique et de nombreux travaux ont été effectués dans ce domaine au cours des 25 années écoulées.

Dès 1943, H. FORESTIER, en collaboration avec J.LONGUET(1) N. PERBET (2) et Ch. HAASSER (3), a mis en évidence l'influence de la vapeur d'eau sur la vitesse de réaction entre solides. Ce travail, qui met en relief le rôle primordial de la surface au cours des réactions, fut à l'origine d'une étude systématique de l'influence de l'adsorption physique des gaz sur les réactions dans l'état solide.

Ainsi, H. FORESTIER et J.P. KIEFL (4) ont mis en évidence, dans une première série d'études, une influence de l'adsorption des gaz sur les vitesses de réaction entre oxydes métalliques d'une part et entre oxydes et métaux d'autre part. Les résultats obtenus ont permis de conclure que l'adsorption physique des gaz sur les solides provoque des perturbations dans le réseau cristallin superficiel. Dans une deuxième série d'études cette idée est confirmée par la mise en évidence d'une influence de l'adsorption physique sur la température de transformation polymorphique de différents solides (5). Parallèlement P. STAHL (6) étudie l'influence de l'adsorption des gaz sur la température de transformation $\alpha \leftrightarrows \beta$ du quartz.

H. FORESTIER et J. MAURER (7) constatent une influence de l'adsorption des gaz sur la température de début de fusion

des corps solides cristallisés, sur la transformation superficielle (8) et le durcissement superficiel (9) de phases hors d'équilibre, ainsi que sur le phénomène d'adhésion dans le stade initial du frittage de poudres métalliques (10).

Les phénomènes étudiés font tous appel à une modification de structure du réseau, par suite d'une augmentation de l'agitation thermique. L'ensemble de ces travaux met en évidence une perturbation du réseau cristallin superficiel par adsorption physique. Cette perturbation dépend de la nature du gaz adsorbé; elle est d'autant plus importante que la quantité de gaz adsorbé est plus grande. Le sens des variations observées conduit à l'hypothèse d'une mobilité accrue des ions ou atomes à la surface du solide, par suite d'un relâchement des forces de liaison.

Afin de confirmer cette hypothèse, H. FORESTIER et A. CLAUSS étudient des processus faisant appel directement aux forces de liaison entre atomes dans le réseau. Ils mettent en évidence une influence des gaz adsorbés sur la résistance mécanique (11) et sur l'élasticité de torsion (12) de fils fins métalliques. Ils montrent que l'effet est d'autant plus important que le fil est plus fin.

G. EISCHEN constate des effets similaires sur des fibres de verre (13). Parallèlement il étudie l'influence des gaz adsorbés sur la microdureté superficielle de solides. Il observe une influence de l'adsorption tant pour des métaux que pour des corps ioniques (14).

Les résultats obtenus pour l'ensemble de ces travaux confirment l'hypothèse d'un relâchement des forces de liaison dans les couches superficielles du solide à la suite de l'adsorption physique.

Les résultats obtenus en étudiant l'influence de l'adsorption sur les températures de transformation polymorphique ont incité H. FORESTIER et P. STAHL (15) à étendre l'étude à la recristallisation. Ces auteurs étudient la dévitrification de différents verres et du sélénium vitreux. Ils constatent que la température de dévitrification est une fonction croissante régulière de la température absolue de liquéfaction des gaz, donc du degré d'adsorption.

Alors que l'adsorption physique entraîne une augmentation de la vitesse de réaction et un abaissement des températures de transformation polymorphique, elle aurait tendance à jouer un rôle d'inhibiteur de la recristallisation. Cette constatation, paradoxale à première vue, conduit J. KLEINE et H. FORESTIER (16) à étudier la recristallisation de l'argent. Ils constatent un effet analogue à celui mis en évidence dans l'étude de la dévitrification, à savoir que la température de recristallisation est une fonction croissante régulière de la température absolue de liquéfaction des gaz en présence.

Le phénomène observé par STAHL et KLEINE étant d'une amplitude rarement atteinte dans les études effectuées en relation avec l'adsorption physique, nous avons poursuivi l'étude de la recristallisation des métaux, en essayant de l'approfondir.

Parmi les différents paramètres susceptibles d'intervenir dans le phénomène étudié, nous avons plus particulièrement retenu les suivants :

- le système cristallin du métal
- le degré de pureté du métal
- la température de recuit
- la durée de recuit
- la profondeur limite à laquelle l'effet perturbateur des gaz se répercute.

Au cours de l'ensemble de notre travail un paramètre a été maintenu constant: le taux d'écrouissage initial.

Nous exposerons nos résultats en adoptant le plan suivant:

Chapitre I : Considérations générales sur les phénomènes d'adsorption et de recristallisation.

Chapitre II : Influence de l'adsorption physique de gaz sur le début de la recristallisation de différents métaux.

Chapitre III : Influence de l'adsorption physique de gaz sur le début de la restauration de la microdureté superficielle du cuivre pur.

Chapitre IV : Discussion des résultats et tentative d'interprétation.

Tout au long de cette étude nous avons constaté une influence importante de l'adsorption physique des gaz sur le début de la recristallisation des métaux. L'ampleur des effets observés diminue lorsque la distance à la surface augmente. L'interprétation proposée est en accord avec l'hypothèse d'une variation de la stabilité du réseau cristallin superficiel, due à la présence de gaz adsorbés.

CHAPITRE I

CONSIDERATIONS GENERALES

Avant d'aborder l'exposé des différentes méthodes d'étude, des techniques mises en oeuvre et des résultats expérimentaux, il nous a paru utile de grouper, dans un premier chapitre, les considérations générales auxquelles nous ferons appel par la suite.

Après avoir rappelé brièvement quelques notions concernant la surface du solide, l'adsorption physique et ses lois, ainsi que certaines modifications de propriétés du solide consécutives à l'adsorption, nous exposerons quelques considérations relatives à l'écrouissage, la restauration et la recristallisation des métaux. Nous préciserons enfin les conditions de dégazage des surfaces ainsi que les techniques de purification des gaz.

==========

A) La surface du solide, l'adsorption physique et ses effets

1) La surface du solide

Un certain nombre de propriétés physiques des corps, telles que la rugosité, l'éclat, la couleur, sont influencées par leur état de surface. Les phénomènes de rupture, de frottement, de cristallisation, de trempe et d'adsorption entre autres, ainsi que de nombreux processus électrochimiques et catalytiques se déroulent à la surface de séparation des corps. La surface joue donc un rôle prédominant dans la chimie physique des corps solides et les notions d'énergie et de tension superficielles et de surface réelle sont fondamentales.

a) Les notions de tension superficielle et d'énergie de surface

L'état et le comportement des atomes, ions ou molécules de la surface sont de nature particulière. Considérons un solide placé dans une enceinte isolée sous vide. Toute particule au sein du solide est entourée d'un champ de forces équilibré.

Si toutes ces particules sont dans leur site normal d'équilibre, l'intensité des forces attractives oscille très peu autour d'une valeur moyenne. Par contre, les particules de la surface sont dépourvues de voisins immédiats vers l'extérieur et subissent, par suite d'une action unilatérale des forces intermoléculaires, une traction perpendiculaire à la surface et dirigée vers l'intérieur du solide. La dissymétrie des forces qui en résulte se traduit par l'existence d'une tension superficielle, tout comme pour les liquides, le rapport de la tension superficielle du solide à celle du liquide correspondant approximativement au rapport des chaleurs de sublimation et de vaporisation (17). La tension superficielle est équivalente au travail mécanique nécessaire à l'agrandissement de la surface d'une unité.

Les données numériques concernant la tension superficielle des solides sont rares. H. UDIN et ses collaborateurs (18) ont effectué des mesures sur des fils fins métalliques, à des températures peu inférieures à la température de fusion. Les valeurs σ_1 ci-dessous rendent compte de leurs résultats. Les valeurs σ_2 ont été calculées par S.N. SADUMKIN (19) à partir des chaleurs de sublimation.

Métal	σ_1 dyne.cm^{-1}	σ_2 dyne.cm^{-1}
cuivre	1650	1340
argent	1140	872
or	1400	1190

Notons que G. TAMMANN et W. BÖHME (20) ont trouvé pour l'or à 700°C une valeur de 1230 dyne.cm^{-1}.

Mais, du fait de la rigidité de l'édifice cristallin, la tendance à diminuer la surface se traduit par une contraction des couches superficielles, accompagnée de contraintes élevées. Ceci entraîne une augmentation de l'énergie potentielle dans la couche superficielle par rapport au réseau sous-jacent, d'où la

notion d'énergie de surface. Cette énergie de surface dépend par ailleurs des plans cristallographiques qui délimitent la surface (21). L'énergie interne du solide varie donc en fonction de sa surface et, à masse égale, l'énergie interne du solide très finement divisé est supérieure à celle du solide massique.

En outre, l'environnement asymétrique des particules de la couche superficielle entraîne une déformation non négligeable des couches électroniques des ions, déformation qui se traduit par une polarisation accrue en surface. Cette polarisation conduit à une augmentation des forces de liaison de Van der Waals et se répercute jusqu'à une certaine profondeur dans le solide.

Dans ce qui précède nous avons envisagé le cas du solide placé dans une enceinte isolée sous vide. Si le solide se trouve en contact avec un milieu matériel gazeux, l'interaction du champ de forces superficiel et du champ de forces des molécules gazeuses conduit à l'adsorption. L'adsorption, diminuant l'asymétrie à la surface, peut entraîner un relâchement des forces de cohésion et une diminution de la tension superficielle.

b) La surface réelle

Nous avons considéré jusqu'ici une surface idéale à l'échelle atomique. Une surface réelle comporte des défauts macro, micro, submicroscopiques, voire atomiques (fissures, lacunes, dislocations, impuretés), qui perturbent considérablement les couches superficielles. Dans le cas des métaux, le rapport entre surface réelle et surface géométrique apparente dépend du traitement qu'ils ont subi et peut varier dans des proportions considérables (1 à 50 c.f. réf. (22)).

Ces différents défauts entraînent des gradients d'énergie de surface et accentuent le caractère de dissymétrie de la surface du solide.

c) Conséquences résultant des propriétés particulières de la surface du solide

L'augmentation de la tension de sublimation des solides cristallisés avec leur degré de division est une manifestation de la tension superficielle.

P. PAWLOW (23) discute ces résultats et met en évidence un abaissement du point de fusion des solides en fonction de la taille des grains.

Dans le même ordre d'idées, F. MEISSNER (24) constate un abaissement du point de fusion dans le cas de lames minces.

J.C. CHAPMAN et H.L. PORTER (25) constatent, en chauffant des lames minces d'or, une contraction à partir d'une certaine température. Ils interprètent ce comportement en supposant que la cohésion diminue plus rapidement que la tension superficielle. A partir d'une certaine température c'est la tension superficielle qui l'emporte et, au lieu de la dilatation habituellement constatée, apparaît une contraction.

S.G. LIPSETT, F.M.G. JOHNSON et O. MAASS (26) ont montré que la chaleur de dissolution de NaCl varie en fonction du degré de division (896 cal.mole^{-1} pour un gros grain contre 884 cal.mole^{-1} pour un grain de 1,3 μ). A partir des différences constatées, ils estiment l'énergie superficielle à environ 400 erg.cm^{-2}.

En conclusion, on peut dire que les propriétés particulières de la surface du solide sont dues à l'environnement asymétrique des particules qui la constituent. Sous vide ce caractère de dissymétrie est le plus accentué, en présence d'un milieu matériel il est atténué du fait de l'adsorption.

2) L'adsorption physique - Ses lois

L'adsorption d'un gaz sur un solide est un phénomène spontané. Selon la nature des interactions entre adsorbant et

adsorbé, on distingue deux types d'adsorption: l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Nous rappellerons d'abord les principales caractéristiques de l'adsorption physique, puis nous donnerons un bref aperçu de l'aspect quantitatif et nous terminerons par quelques notions sur la nature des forces qui entrent en jeu lors de l'adsorption.

a) L'adsorption physique

L'adsorption physique, également appelée adsorption "Van der Waals", est due à des forces d'interaction du type Van der Waals. La formation d'une couche adsorbée physiquement peut être comparée à la condensation d'une vapeur formant un film liquide. En effet, la chaleur d'adsorption physique est non seulement du même ordre de grandeur que la chaleur de liquéfaction (2 à 10 kcal.mole^{-1}), mais encore les couches adsorbées physiquement, et plus particulièrement celles dont l'épaisseur est multimoléculaire, se comportent à de nombreux égards comme des liquides bidimensionnels.

L'adsorption chimique, également appelée chimisorption, implique un échange d'électrons entre adsorbé et adsorbant et la chaleur d'adsorption correspondante est du même ordre de grandeur que celle des réactions (10 à 100 kcal.mole^{-1}).

L'adsorption physique est un phénomène général qui intervient dans tout système solide-gaz et qui est réversible par rapport à la pression. La chimisorption n'est pas réversible; la désorption nécessite une élévation de la température.

A température et pression convenables, l'adsorption physique conduit fréquemment à des couches multimoléculaires; l'adsorption chimique est limitée à une couche monomoléculaire, l'adsorption physique pouvant intervenir ultérieurement.

L'adsorption physique a lieu à un taux appréciable pour des conditions de pression et de température comparables à

celles exigées pour la liquéfaction de l'adsorbé. La chimisorption peut avoir lieu à des pressions beaucoup plus basses et à des températures nettement plus élevées.

L'adsorption physique est instantanée, alors que la chimisorption peut l'être, mais nécessite en général une énergie d'activation.

L'adsorption physique retiendra seule notre attention dans l'étude ultérieure.

b) Aspect quantitatif - Isothermes d'adsorption

La quantité de gaz adsorbé par un solide dépend non seulement de la pression, mais également d'autres facteurs, tels la température, la nature du gaz, la nature de l'adsorbant.

- Une augmentation de la température se traduit toujours, pour une pression et un système adsorbant-adsorbé donnés, par une diminution de la quantité de gaz adsorbé. La valeur exacte de la diminution ne ressort pas d'un calcul simple.

- La nature du gaz est un facteur de première importance. Des lois physiques rigoureuses font encore défaut, mais certaines relations semi-quantitatives ont pu être dégagées et sont utilisées couramment. La quantité de gaz adsorbé par 1 g d'adsorbant, à une pression donnée, est d'autant plus grande que le gaz est plus facilement condensable, c'est-à-dire que sa température critique ou sa température d'ébullition normale est plus élevée. Ce parallélisme est une preuve de l'identité des forces qui interviennent dans l'adsorption physique et le phénomène de condensation.

- L'influence de la nature de l'adsorbant est peu claire. Mentionnons cependant qu'un solide polaire est généralement un meilleur adsorbant et présente une certaine spécificité à l'égard des molécules polaires. Cependant, cet effet est secondaire, car les interactions dues à l'existence de

dipôles permanents n'interviennent généralement que pour une faible part dans la résultante des forces de Van der Waals.

Les quantités de gaz adsorbé x en fonction de la température et de la pression sont généralement données sous forme d'isothermes

$$x = f(p)_T$$

Une quantité considérable d'isothermes relatives à de nombreux couples adsorbant-adsorbé a été publiée. S. BRUNAUER et ses collaborateurs (27) ont essayé de donner une classification des différentes isothermes et ont retenu 5 types fondamentaux.

C'est H. FREUNDLICH (28) qui a donné la première relation, empirique, reliant, à une température donnée, la quantité de gaz adsorbé à la pression :

$$x = k.p^{1/n}$$

x = quantité de gaz adsorbé par 1 g d'adsorbant
p = pression
k et n = paramètres
1/n augmente avec la température et tend vers 1
k diminue très rapidement si la température augmente; par ailleurs, k est d'autant plus grand que la température d'ébullition du gaz est plus élevée.

Les premiers travaux théoriques sont dûs à I. LANGMUIR (29) qui postule que l'adsorption s'effectue sur des sites déterminés sans dépasser une couche monomoléculaire. Il considère un équilibre dynamique : la vitesse à laquelle les molécules sont adsorbées sur des sites déterminés est égale à la vitesse à laquelle elles s'évaporent de ces sites. Si, à une pression p, la fraction de sites occupés est f, le taux de condensation est $K.p.(1-f) mol.cm^{-2}.sec.^{-1}$ (K étant une constante pour une température donnée). Le taux d'évaporation est

$f.n.e^{-E/RT}$ mol.cm^{-2}.sec.$^{-1}$ (n étant le nombre de molécules adsorbées par cm^2 pour une couche monomoléculaire complète et E la chaleur d'adsorption différentielle). A l'équilibre on a

$$K.p.(1-f) = n.f.e^{-E/RT}$$

Si x_m est la quantité de gaz adsorbé correspondant à une couche monomoléculaire et x la quantité adsorbée à la pression p, cette relation donne l'isotherme de Langmuir bien connue

$$x = \frac{x_m.B.p}{1 + B.p} \qquad \text{avec} \quad B = \frac{K}{n} e^{E/RT}$$

Aux faibles pressions on a, en première approximation :

$$x = x_m.B.p$$

Le degré d'adsorption est proportionnel à la pression et inversement proportionnel au degré d'évaporation. A température et pression données, la quantité de gaz adsorbé sera d'autant plus grande que la tendance à l'évaporation sera faible, donc que la température de liquéfaction du gaz sera plus élevée.

L'hypothèse de Langmuir ne rend compte que du premier type d'isothermes. Elle a été vérifiée par de nombreux auteurs qui ont montré qu'elle est correcte, si la pression n'est pas trop élevée. Si la pression augmente, la couche adsorbée peut devenir multimoléculaire.

La généralisation la plus connue de l'équation de Langmuir aux couches multimoléculaires est celle de S. BRUNAUER, P.H. EMMETT et E. TELLER (30) et S. BRUNAUER, L.S. DEMING, W.E. DEMING et E. TELLER (27), connue sous le nom d'équation BET.

Notons seulement que cette théorie retient la conception des sites d'adsorption, mais autorise la formation de couches multimoléculaires. L'état d'équilibre dynamique, postulé par

Langmuir pour la couche monomoléculaire, est supposé valable pour chacune des différentes couches monomoléculaires successives et l'énergie d'adsorption différentielle passe de la valeur E_1, relative aux molécules de la première couche, à la valeur classique de la chaleur latente de condensation L dans toutes les couches supérieures.

D.H. BANGHAM (31), en appliquant l'équation de Gibbs pour les solutions au cas de l'adsorption d'un gaz par un solide, a montré que la quantité de gaz adsorbé peut être reliée à la diminution de l'énergie de surface, consécutive à l'adsorption. Il donne l'expression

$$d\gamma = R\ T\ \Gamma\ d\log p$$

γ = énergie libre de surface
R = constante des gaz parfaits
T = température absolue
Γ = nombre de molécules adsorbées par cm^2 = x/MS
M = masse molaire de l'adsorbé
S = surface spécifique de l'adsorbant
p = pression

Par intégration on peut atteindre la variation de l'énergie libre de surface à partir de la quantité de gaz adsorbé

$$\gamma_o - \gamma = RT/MS \int_o^p x\ d\log p$$

avec γ_o = énergie libre de surface si le solide est sous vide
γ = énergie libre de surface si le solide est sous atmosphère gazeuse à la pression p.

c) Nature des forces entrant en jeu lors de l'adsorption

Ce sont les forces de Van der Waals, forces attractives qui agissent entre toutes les molécules et ions. Elles sont responsables des écarts des gaz par rapport aux lois des gaz

parfaits, de la condensation des vapeurs à l'état liquide ou solide ainsi que de l'adsorption physique des gaz. Elles sont d'origine électrique, dues à l'interaction entre les électrons de molécules voisines et se manifestent toujours. Dans les réseaux homopolaires et ioniques elles se superposent aux forces électrostatiques et de valence.

En conclusion de ces considérations nous retiendrons essentiellement que l'adsorption diminue rapidement si la température augmente et, qu'à température et pression données, la quantité de gaz adsorbé sera d'autant plus grande, que la tendance à l'évaporation sera faible.

Ce dernier point justifie le choix de la variable que nous avons adoptée pour notre étude de l'influence des gaz adsorbés sur la recristallisation des métaux: la température absolue de liquéfaction du gaz sous la pression atmosphérique.

3) Modification de certaines propriétés des solides par adsorption de gaz ou de liquides

(travaux autres que ceux du laboratoire)

Alors qu'il existe de nombreux travaux sur l'adsorption physique et ses lois, les études concernant l'influence des gaz adsorbés sur les propriétés du solide sont rares et les résultats obtenus sont parfois contradictoires. Les effets constatés sont en général faibles. Les mesures sont souvent effectuées sur des fils fins ou des lames minces qui ont la particularité de présenter un rapport de la surface au volume grand.

Ainsi, J.W. OBREIMOV (32) constate que l'adsorption conduit à une diminution de l'énergie de clivage du mica, dont les valeurs mesurées sont respectivement de 5000 $erg.cm^{-2}$ sous vide et environ 375 $erg.cm^{-2}$ si les essais sont effectués dans l'air. E. OROWAN (33) confirme ces résultats. T.C. BAKER et

F.W. PRESTON (34) montrent que la résistance mécanique du verre est plus faible sous atmosphère de vapeur d'eau que sous vide.

Dans le cas d'un réseau métallique, R. HOLM et B. KIRSCHSTEIN (35) constatent que l'adhérence du nickel sur le nickel est plus forte sous vide ou sous atmosphère d'hydrogène, argon ou azote, qu'en présence de vapeurs fortement adsorbées telles que la vapeur d'eau ou la vapeur de benzène.

S. GOLDSZTAUB, J.P. EBERHART et C.J. HENRY (36) montrent que la température de soudage du cuivre sur le cuivre varie avec la pression ambiante; ils constatent une évolution de cette température dans un domaine de pressions allant de 10^{-7} Torr à la pression atmosphérique.

K. KOLLER (37) met en évidence une diminution de la résistance électrique de lames minces consécutive à l'adsorption de gaz. Le même effet est constaté par W. BRAUNBEK (38), la diminution la plus importante ayant lieu pour des mesures effectuées sous oxygène, puis suivent dans l'ordre argon et hélium. R. SUHRMANN (39), par contre, constate une augmentation de la résistivité.

Citons enfin, comme dernier exemple de l'influence de l'adsorption des gaz par les solides, les travaux de R.SUHRMANN (40), D.D. ELEY (41) et F. BLOYAERT, L. D'OR et J. MIGNOLET (42) sur la valeur du potentiel de contact des couches minces. Ces auteurs ont montré que l'adsorption physique, et en particulier celle de gaz rares, donne des potentiels de surface positifs, ce qui correspond à une diminution du travail d'extraction des électrons.

Les travaux relatifs à l'adsorption de liquides sont plus nombreux. Ceci est dû au fait de l'existence de plusieurs écoles qui étudient ces phénomènes de façon plus systématique.

Ainsi, P.A. REHBINDER et son école constatent qu'en présence de liquides tensioactifs la limite élastique de fils

monocristallins d'étain, de plomb, de zinc et d'aluminium est considérablement abaissée (43) (*). Dans le même ordre d'idées ils étudient l'influence de la température et de la vitesse de traction sur l'ampleur de l'effet constaté (44). Ils observent une diminution de l'ampleur lorsque la température augmente; en outre, l'effet observé passe par un maximum pour un certain domaine de vitesses d'étirage, domaine qui dépend de la température; cet effet s'annule lorsque la vitesse d'étirage devient trop grande. Ils constatent également une influence des liquides tensioactifs sur le fluage.

E.K. WENSTRÖM (45) met en évidence une diminution de la dureté de métaux en présence de liquides tensioactifs. Une étude du frittage de poudres métalliques montre qu'à pression de frittage égale, la porosité du produit fritté en présence d'acides gras (en solution dans l'huile de paraffine ou dans le benzène) est inférieure à celle des produits frittés en l'absence de liquide. La diminution de porosité, pour une pression de frittage de 40-50 $kg.mm^{-2}$, est de 23-33 % pour Fe, 16-29 % pour Cu et 30-40 % pour Sn (46). Nous ne citons ici que quelques résultats obtenus sur des réseaux métalliques. Signalons cependant que toute une série d'études a été effectuée également sur les corps vitreux.

Rappelons enfin les travaux de C. BENEDICKS (47) qui constate une dilatation réversible de fils minces métalliques ou de quartz, lorsqu'ils sont mouillés par un liquide: c'est le phénomène de "liquostriction".

(*) Les références (43) à (46) sont extraites de l'ouvrage de W.I. LICHTMAN , P.A. REHBINDER et G.W. KARPENKO, Der Einfluss grenzflächenaktiver Stoffe auf die Deformation von Metallen 1964, Akademieverlag, Berlin

Il ressort de ce bref aperçu des modifications de certaines propriétés du solide par adsorption que les effets constatés sont relativement faibles, dans le cas de l'adsorption de gaz. L'adsorption de liquides, étudiée de façon plus systématique, donne lieu à des effets souvent plus importants. Tous ces résultats sont cependant essentiellement qualitatifs et ne rendent compte qu'indirectement des modifications de la surface dues à l'environnement.

B. La recristallisation des métaux

A l'occasion du 7° colloque de métallurgie (48) G. CHAUDRON pose le problème du triptyque écrouissage-restauration-recristallisation et classe ce sujet parmi les plus complexes de la métallurgie, qui profite cependant des progrès récents de la théorie des dislocations et de la microscopie électronique. A mesure que les techniques expérimentales s'affinent et que les résultats expérimentaux deviennent de plus en plus précis, les étapes à franchir entre l'écrouissage et le terme de la recristallisation paraissent de plus en plus nombreuses.

Au cours du traitement thermique d'un métal écroui deux stades fondamentaux et successifs sont à considérer :

- la restauration, qui peut donner lieu, dans certaines conditions, à la polygonisation;
- la recristallisation, qui comprend successivement la germination et la croissance des grains.

Ces différentes phases peuvent se chevaucher: leur importance et leur déroulement dépendent d'un grand nombre de facteurs. Elles correspondent au retour à un état énergétique plus stable que celui de l'état écroui. La notion d'écrouissage est par conséquent inséparable des notions de restauration et de recristallisation.

1) L'écrouissage

L'écrouissage s'effectue par déformation plastique et se définit par la variation relative de section de l'échantillon. A l'état écroui correspondent un durcissement et, plus généralement, une variation des propriétés mécaniques, physiques et physico-chimiques.

Une notion particulièrement importante est celle d'écrouissage critique. L'écrouissage critique Δ_c correspond à une

variation du coefficient de durcissement $\frac{d\sigma}{d\varepsilon}$ (σ étant la tension et ε la déformation) et joue un rôle considérable dans l'évolution ultérieure du métal lors d'un traitement thermique. Les effets produits par écrouissage, de même que la valeur de Δ_c, dépendent d'un grand nombre de facteurs tels les conditions de déformation, la grosseur initiale du grain, la température, le degré de pureté, la nature du métal. Ils sont étroitement liés aux modifications de texture et aux variations énergétiques.

a) Evolution de la texture

L'écrouissage introduit dans le réseau un grand nombre de défauts ponctuels (lacunes, interstitiels), linéaires (dislocations) ou bidimensionnels (joints et sous-joints de grains).

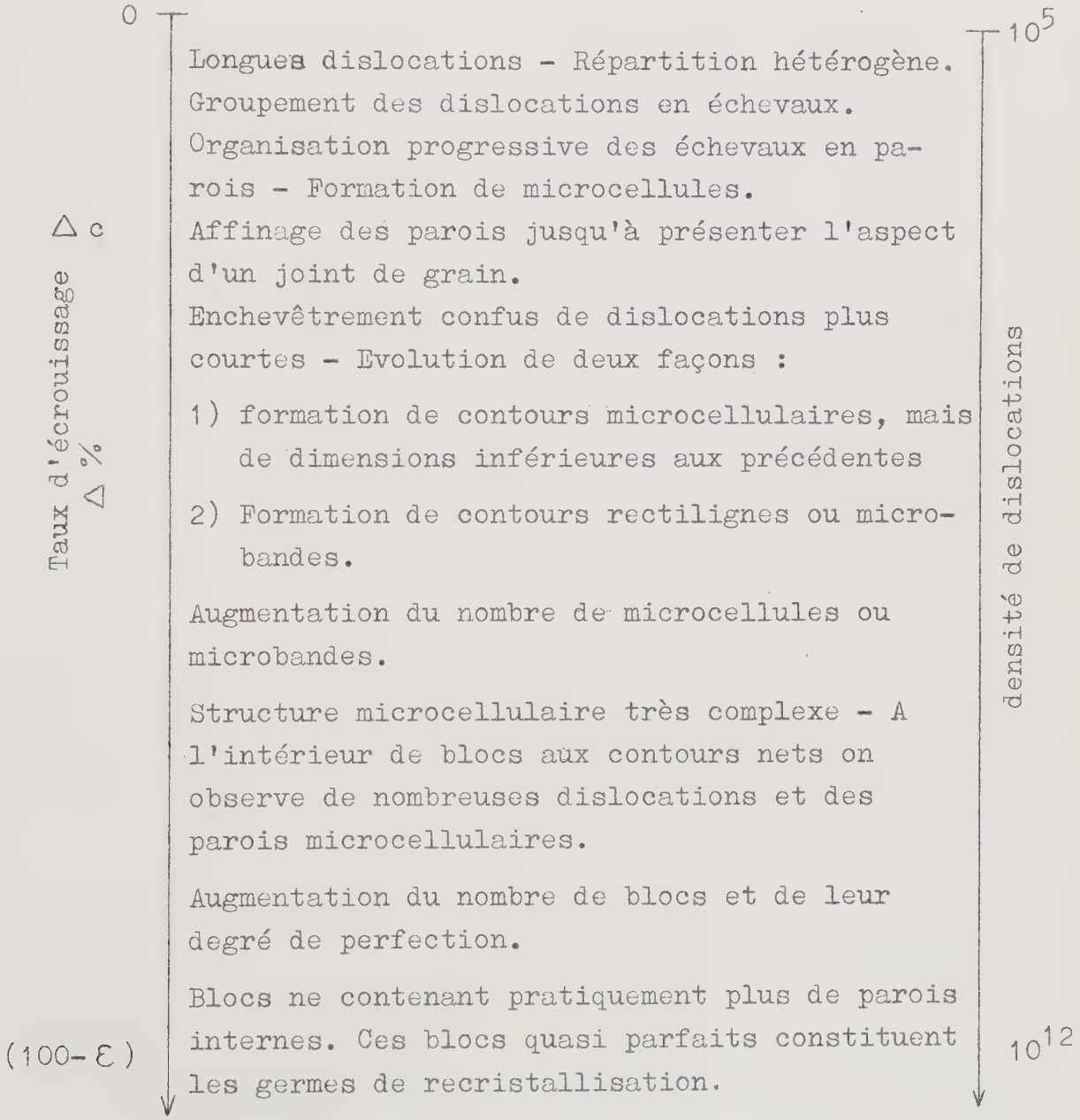
Les défauts ponctuels sont à l'origine de l'augmentation de résistivité; ils sont trop mobiles et en trop petit nombre pour jouer un rôle dans le durcissement.

Le durcissement constaté lors de l'écrouissage serait dû essentiellement à la multiplication des dislocations lors de la déformation plastique (49).

L'introduction de dislocations dans un cristal peut le durcir de deux façons: par augmentation des contraintes internes et par augmentation de la densité des dislocations. Dans certains cas, par exemple en l'absence de joints (monocristaux), en l'absence d'impuretés ou lorsqu'un seul plan de glissement actif existe (cas des métaux hexagonaux compacts, tels que le zinc) le durcissement reste faible. Dans le cas des polycristaux, les joints entre deux grains suffisamment désorientés offrent un obstacle à la propagation des dislocations: les polycristaux sont donc plus durs que les monocristaux de même nature et ils le seront d'autant plus que le grain est plus fin (50).

Les premières ébauches de théorie datent de 1930 (51). De nombreux travaux plus récents, effectués sur différents

métaux, en particulier sur le cuivre (52), ont permis de connaître le mode de répartition des dislocations au cours de l'écrouissage. Le schéma ci-dessous tente de décrire l'évolution phénoménologique de la texture d'un métal très pur au cours du laminage.



Les taux de laminage correspondant aux différents stades, ainsi que la densité des dislocations, sont fonction de la pureté du métal; ces différents taux sont d'autant plus élevés que le métal est moins pur et le stade ultime ne sera atteint que pour un métal de très grande pureté.

Dans certains cas (53) l'écrouissage ne fait pas apparaître des microcellules, mais des bandes de déformation. Les différentes bandes sont séparées par des bandes de transition, elles-mêmes formées de sous-bandes étroites, faiblement désorientées les unes par rapport aux autres.

On admet, à l'heure actuelle, que la densité de dislocations après écrouissage est maximum dans les couches les plus superficielles. Certains auteurs expliquent cette augmentation de la densité des dislocations près de la surface par l'existence d'une"tension résistive" σ_S en surface, s'opposant au mouvement des dislocations (54).

b) Aspect énergétique

L'état écroui n'est pas un état thermodynamiquement stable du fait de l'excédent d'énergie dû aux défauts. C'est cette énergie emmagasinée qui rendra possible, en général après activation, le processus de relaxation que sont la restauration et la recristallisation.

La variation d'énergie interne ΔU, lors de l'écrouissage, est donnée par

$$\Delta U = Q + W$$

formule dans laquelle Q représente la chaleur échangée et W le travail fourni au système.

En considérant la variation d'enthalpie ΔH on a

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V$$

P étant la pression et ΔV la variation de volume. Dans le cas des phases condensées ΔV est négligeable à la pression atmosphérique, donc

$$\Delta H \simeq \Delta U$$

En toute rigueur, il y aurait lieu de considérer la variation d'enthalpie libre ΔG du système

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S \quad \text{soit} \quad \Delta G \simeq \Delta U - T\Delta S$$

T étant la température absolue et ΔS la variation d'entropie. En admettant que les défauts les plus nombreux, introduits par l'écrouissage, sont les dislocations, le calcul montre que le terme entropique est négligeable (55). Il en résulte

$$\Delta G \simeq \Delta U$$

La quantité d'énergie emmagasinée, pour atteindre un taux d'écrouissage donné, dépend d'un certain nombre de facteurs: pureté, processus utilisé pour l'écrouissage, température, dimension des grains, nature du matériau :

- le degré de pureté affecte de façon notable la quantité d'énergie emmagasinée: l'énergie à fournir à un échantillon est d'autant plus faible que son degré de pureté est plus grand;
- le processus adopté pour l'écrouissage intervient de par sa complexité plus ou moins grande, d'où la nécessité de préciser le mode de déformation;
- l'énergie emmagasinée est d'autant plus grande que la température est plus basse, l'activation thermique intervenant dans la mobilité des dislocations;
- cette énergie est plus grande pour un métal à grain fin, que pour le même métal à grain plus gros.

L'énergie de déformation élastique ne représente qu'une très faible partie de l'énergie emmagasinée (1 % environ) et la majeure part de l'énergie est donc liée à la présence des

défauts du réseau, et plus particulièrement aux dislocations.

En conclusion de cette étude sommaire de l'écrouissage, nous retiendrons les deux points suivants :

- l'augmentation du niveau énergétique du métal est due essentiellement à l'introduction de dislocations dans le réseau;
- la densité de dislocations, après écrouissage, est maximum dans les couches les plus superficielles.

2) La restauration

Le terme de restauration est utilisé , d'une part, pour désigner la période d'évolution, lors du recuit d'un métal écroui, durant laquelle il y a élimination ou réorganisation des défauts du réseau, en l'absence de toute recristallisation. D'autre part, le même terme désigne le retour des propriétés physiques à leur valeur initiale; ce retour peut coïncider avec la période de la restauration (de la texture), mais peut également se produire au cours de la recristallisation. Ceci est le cas, en particulier, de la restauration de la dureté, qui recouvre les deux stades de restauration et de recristallisation. Pour éviter toute confusion possible, nous parlerons de restauration lorsqu'il s'agit de la période précédant la recristallisation, et de restauration de la dureté (par exemple), lorsqu'il s'agit du retour à la valeur initiale de cette propriété.

Le stade de la restauration correspond à l'élimination des défauts ponctuels et à une migration des dislocations. Ces dernières peuvent s'annihiler réciproquement ou se réorganiser de manière à donner une configuration énergétique plus stable. On observe la formation de sous-grains ou cellules, presque parfaits, les dislocations se rassemblant en parois ou sous-joints. Notons que, si l'écrouissage est extrêmement poussé et le métal très pur, ces cellules peuvent déjà se former à l'état presque parfait au cours de la phase ultime de la déformation.

Elles jouent alors le rôle de germes de croissance. Ceci montre que les différents processus peuvent se chevaucher.

Si l'écrouissage n'a introduit dans le métal que des bandes de déformation et de transition, un recuit de restauration provoque

- un affinement des sous-joints des bandes de transition, qui apparaissent plus nettes,
- une polygonisation des bandes de déformation.

L'angle de désorientation dans les sous-joints ne change pas. De nouveaux sous-joints peuvent être créés par migration de dislocations des bandes de déformation vers les bandes de transition. Dans les bandes de déformation on ne constate pas de désorientation notable (53).

La restauration de la résistance électrique s'effectue en deux étapes. En chauffant un métal écroui à vitesse constante, on constate à une température donnée, un premier abaissement de la résistivité, dû à l'élimination des interstitiels. Très souvent ce stade n'est pas mis en évidence expérimentalement (56), l'élimination des interstitiels étant vraisemblablement trop rapide.

A une température légèrement supérieure, un deuxième abaissement correspond à l'élimination des lacunes. Aucune variation de la dureté n'est mise en évidence (57).

Au réarrangement des dislocations correspond une troisième chute de résistivité qui, elle, coïncide avec une faible diminution de dureté. Cette faible variation de dureté est attribuée par certains auteurs (58) au perfectionnement des cellules. On peut également constater de faibles variations d'autres propriétés mécaniques pendant la restauration. La position exacte des "marches" est fonction de la vitesse de chauffage et l'énergie d'activation la plus importante correspond aux "marches" de haute température.

Si la variation de la résistivité, lors de la restauration, n'est pas mise en cause, la variation de dureté, constatée durant cette période, est faible (58)(59)(60)(61), et souvent masquée par des conditions de recuit trop sévères.

En fait, les modifications mises en évidence dépendent, pour une large part, du taux d'écrouissage initial.

Si le métal a été déformé à un taux inférieur à l'écrouissage critique, il y a polygonisation(anciennement appelée "recristallisation in situ"), c'est-à-dire réarrangement des dislocations introduites par la déformation. Ces dislocations, très mobiles, se rassemblent en parois, formant des sous-joints, qui délimitent des sous-grains, faiblement désorientés, à l'intérieur des cristaux. La structure polygonisée ainsi obtenue est très stable. La température, à partir de laquelle on observe la polygonisation, diminue si le degré de pureté du métal augmente.

Le processus de la restauration d'un métal écroui au-delà de l'écrouissage critique correspond donc à l'élimination des défauts ponctuels et à un certain réarrangement des dislocations, sans toutefois ramener à leurs valeurs initiales les propriétés mécaniques. Seule la recristallisation pourra rétablir définitivement l'état énergétique le plus stable. Toutefois, des divergences semblent exister entre les différents auteurs, quant à la délimitation exacte des deux stades restauration et recristallisation.

3) La recristallisation

La recristallisation est définie comme étant le processus qui conduit, après écrouissage et sous l'effet d'un recuit, à un nouvel état mono ou polycristallin plus parfait, thermodynamiquement plus stable. La croissance de nouveaux grains s'effectue à partir de germes de recristallisation. La nature et la formation de ces germes sont encore controversées.

Dès 1920 d'importants travaux ont été effectués dans le domaine de la recristallisation. G. TAMMANN a établi des diagrammes fondamentaux, qui donnent la dimension des grains en fonction du taux d'écrouissage et de la température de recuit. Ces travaux ont permis de dégager un certain nombre de points importants :

- il existe une température au-dessous de laquelle la recristallisation n'a pas lieu;
- la recristallisation est d'autant plus rapide, que le taux d'écrouissage est plus élevé;
- il existe une relation entre la température absolue de fusion du corps et sa température absolue de recristallisation. C'est TAMMANN qui, le premier, a donné des lois empiriques pour les différents types de réseaux.

$T_R = 0,3\text{-}0,4\ T_F$ pour les réseaux métalliques

$T_R = 0,6\ T_F$ pour les réseaux ioniques

$T_R = 0,8\ T_F$ pour les réseaux type silicates

Ces lois s'appliquent à des produits de pureté technique.

Dès cette époque on rencontre également les premières ébauches, souvent contradictoires, de théorie de formation des germes de recristallisation (62)(63)(64).

a) Nature et formation des germes

Une faible déformation, cependant supérieure à l'écrouissage critique, a pour seul effet d'introduire une densité de dislocations différente dans les différents grains initiaux. Dans ces conditions, un joint de grain qui préexistait, se déplace vers les régions de densité de dislocations plus élevée. Ce processus, appelé migration du joint induite par la déformation, a été mis en évidence par C. CRUSSARD (65), P.A. BECK et P.R. SPERRY (66) pour l'aluminium et J.E. BAILEY et P.B. HIRSCH (67) pour les polycristaux de cuivre, nickel et argent, après

faible ou moyenne déformation. La distribution des dislocations ne varie pratiquement pas avant le début de la migration du joint.

A l'appui de ces résultats on a suggéré que, pour les métaux polycristallins déformés modérément, la "recristallisation" a lieu par un déplacement des joints de grains initiaux par un mécanisme de migration induite. Il est cependant difficile d'expliquer uniquement sur cette base la germination de nouveaux grains dans les métaux fortement déformés, sans faire intervenir d'autres mécanismes. Ce mécanisme ne permet pas davantage, à lui seul, d'expliquer la formation d'une nouvelle texture lors de la recristallisation.

W.G. BURGERS et P.C. LOUWERSE (68) ont émis, les premiers, l'hypothèse que, dans un cristal, les régions à forte courbure sont des régions préférentielles de germination des grains de la recristallisation ultérieure. R.W. CAHN (69) suggère que, dans ces régions à forte courbure, la densité de dislocations diminuerait par polygonisation et que l'un des sous-grains, résultant de la polygonisation, se développerait aux dépens des autres. La matrice écrouie absorbée de cette façon deviendrait un grain de recristallisation. D'après A.H. COTTRELL (70) seuls les joints séparant les grains de grande désorientation ont la faculté de migrer. Le sous-grain formé par polygonisation augmente donc en dimension, par absorption des sous-grains voisins, et en désorientation, par rapport aux sous-grains restants, pour donner lieu à un nouveau cristal, non déformé, d'orientation différente de celle de la matrice. Son joint est alors du type "grand angle". La désorientation procède de proche en proche, le sous-joint se déplaçant toujours vers le sous-grain à densité de dislocations plus grande.

Cette hypothèse a été vérifiée par J.L. WALTER et E.F. KOCH (53) sur un fer-silicium présentant après écrouissage une structure de bandes. Le recuit de recristallisation provoque la formation de nouveaux grains qui prennent naissance uniquement dans les bandes de transition. La force motrice qui provoque la migration des sous-joints dérive d'un gradient d'énergie dû

à la différence de densité de dislocations dans deux sous-grains voisins. Rappelons que l'énergie d'un sous-joint est voisine de la somme des énergies des dislocations (49). Ce processus de migration se propage de sous-grain en sous-grain, jusqu'à atteindre une désorientation et une taille suffisantes permettant la croissance des grains.

Un résultat légèrement différent est obtenu par H. FUJITA (71) sur l'aluminium, par W.H. HU (72) sur le fer-silicium et par C. RZEPSKI et J. MONTUELLE (73) sur l'aluminium et deux alliages Al-Mg et Al-Zn. Ces différents auteurs constatent que la formation d'un joint de grand angle se fait par coalescence de microcellules ou sous-grains, par disparition des frontières qui les séparent, et non par migration des sous-joints.

Ces deux mécanismes, par migration de sous-joints ou par coalescence de sous-grains expliquent, tous deux, l'existence de la période d'incubation que l'on constate lors de recuits de recristallisation.

b) Croissance des nouveaux grains par migration du joint de grain

Le joint, zone de transition entre deux cristaux, possède un niveau énergétique supérieur au grain (49).

Lors de la migration d'un joint de grain, les dislocations qui aboutissent dans ce joint sont entraînées, alors que celles qui se trouvent dans l'ancien grain sont absorbées. Cette résorption n'est cependant pas totale, en général, et la partie balayée par le joint peut encore contenir ultérieurement une faible densité de dislocations. Celles-ci peuvent être attribuées au fait que le joint rencontre des obstacles lors de sa migration, ces obstacles pouvant être constitués par des inclusions ou des groupes de dislocations enchevêtrées, ancrées fortement dans la matrice.

Même s'il existe, à l'heure actuelle, des divergences mineures entre les différents auteurs, il semble y avoir accord sur le mécanisme fondamental de la recristallisation d'un métal fortement écroui: formation des germes de recristallisation puis migration du joint de grain.

De plus, la recristallisation débute en surface, où la densité de dislocations est maximum. Ce fait a été mis en évidence expérimentalement (74)(50).

4) Moyens d'étude

A l'appui des exemples déjà cités, nous énumèrerons brièvement les moyens d'étude les plus courants de la restauration et de la recristallisation.

- La microscopie, tant optique qu'électronique, est très certainement le moyen d'étude le plus répandu. Notons cependant que, du fait qu'elle implique l'utilisation de réactifs d'attaque ou d'amincissement, elle ne permet que difficilement d'atteindre les couches les plus superficielles. En outre, une grande prudence s'impose lors de l'extrapolation des observations effectuées sur couches minces.

- Les mesures de résistivité électrique permettent de suivre, aux basses températures, l'évolution de la restauration.

- Les rayons X constituent un moyen d'étude relativement qualitatif, mais facile à mettre en oeuvre.

- Les mesures des propriétés mécaniques, limite élastique, allongement, résistance à la rupture, permettent surtout de suivre l'évolution de la recristallisation; leurs variations lors de la restauration sont généralement faibles.

- Les mesures de dureté permettent une étude locale et sont essentiellement utilisées pour l'étude de la recristallisation,

la variation de la dureté lors de la restauration étant faible, voire non décelable.

- L'étude du pouvoir thermoélectrique peut donner des renseignements précis sur l'évolution globale de l'échantillon étudié (60) (75).

Les deux techniques utilisées seront exposées en détail ultérieurement.

C) Techniques du vide et du dégazage des surfaces - Purification des gaz

1) Techniques du vide et du dégazage des surfaces

L'obtention d'une très basse pression dans une enceinte est déterminée par deux facteurs: la tension de vapeur du fluide moteur de la pompe à diffusion et la désorption au niveau des parois de l'enceinte, ce dernier facteur étant nettement prédominant. Cette considération montre l'importance de la nature des parois et de leurs facultés d'adsorption ou de désorption vis-à-vis des gaz avec lesquels elles peuvent être ou avoir été en contact.

Le groupe de pompage que nous avons utilisé comporte une pompe à diffusion d'huile CELTIQUE, type H 300, amorcée par une pompe à palettes. Ce groupe de pompage nous permet d'atteindre un vide limite inférieur à 10^{-5} Torr dans l'enceinte. L'installation est en verre, les raccords des différentes parties se faisant à l'aide de rodages normalisés et de caoutchouc à vide. On sait que, dès la température ordinaire, ces matériaux lâchent d'importantes quantités de gaz lorsque la pression est inférieure à 10^{-3} - 10^{-4} Torr (76). En outre, 1 mm^3 de gaz, sous une pression de 10^{-6} Torr, contient encore de l'ordre de 3.10^7 molécules. Il apparaît impossible, dans ces conditions, d'obtenir une surface "propre" en effectuant un dégazage à une pression de 10^{-6} Torr. En pratique, pour remplacer un gaz adsorbé par un autre, on procède à des lavages de l'enceinte par le gaz à adsorber.

Les opérations de dégazage et de mise sous atmosphère contrôlée comprennent les étapes suivantes :

- un premier dégazage assez long (2 heures), sous un vide de 10^{-5} Torr, ayant pour but de réduire le dégazage spécifique des parois,

- une première admission du gaz à adsorber sous une pression partielle de 100 Torr, pendant 15 minutes (premier lavage),

- un dégazage d'une heure sous un vide de 10^{-5} Torr,
- un deuxième lavage identique au premier,
- un dégazage de 90 minutes sous un vide de 10^{-5} Torr,
- l'admission définitive du gaz à adsorber.

Notons qu'un dégazage à chaud était exclu dans le cas de notre étude, les températures de recuit adoptées pour l'étude de la recristallisation étant trop basses.

Les mesures de pression sont effectuées avec une jauge à ionisation à cathode chaude C G R, type "Amplivac".

2) Purification des gaz

Les différents gaz utilisés sont :

He, H_2, Ne, N_2, Ar, CH_4, Kr, CO_2, C_2H_5Cl et C_5H_{10} (cyclopentane). Ces gaz ont été choisis en tenant compte de leur inertie chimique à l'égard des métaux étudiés.

Etant donnée la grande influence de la vapeur d'eau mise en évidence lors de l'étude des réactions entre solides (77), tous les gaz utilisés sont soigneusement desséchés avant admission dans l'installation. Chaque gaz est en outre débarrassé de toute trace de gaz ayant une température d'ébullition supérieure à la sienne.

Nous avons rassemblé dans le tableau N° 1 les données relatives à la provenance, aux impuretés et à la méthode de purification des gaz utilisés.

Les principaux modes de purification sont :

(I) Elimination de l'oxygène par passage sur une colonne de cuivre réduit, sur support de Kieselguhr (78)

(II) Elimination de CO_2 par passage à travers une colonne garnie de KOH solide

(III) Elimination de H_2O par passage à travers une colonne de P_2O_5.

TABLEAU N° 1

Gaz	Provenance	Impuretés principales	Purification
He, Ne, Kr	L'air Liquide	Spectroscopiquement purs	(III)
H_2	Allemagne	99,4 - 99,5 % H_2O + traces O_2	(I) (III)
N_2	L'air Liquide	H_2O + traces O_2 et CO_2	(I) (II) (III)
Ar	L'air Liquide	$\leqslant$ 10mg H_2O/m^3 traces O_2	(I) (III)
CH_4	L'Air Liquide	99,9 % traces O_2, N_2, H_2O	(III)
CO_2	Carboniques liquides	O_2, CO, H_2O	(III)
C_2H_5Cl	Société Spécia	Chimiquement purs, utilisés tels quels, en atmosphère de vapeur saturante.	
C_5H_{10}	Philips petroleum Co		

La dernière colonne de ce tableau indique les différents types de purification adoptés pour un gaz, dans l'ordre de passage.

Dans le tableau N° 2, nous avons groupé quelques constantes relatives aux gaz utilisés. Ces valeurs ont été extraites des ouvrages suivants :

Taschenbuch für Chemiker und Physiker, D'ANS et LAX, Berlin, 1943
Theoretische Chemie, K.L. WOLF; Leipzig, 1948.

TABLEAU N° 2

Gaz	$T_{Eb.}$ °K	$T_{crit.}$ °K	$\alpha.10^{24}$ cm^3	L $cal.mole^{-1}$	r	$\lambda.10^4$ $cal.cm^{-1}.s^{-1}.d°^{-1}$
He	4,2	5,3	0,20	22,4	1,22	3,43
H_2	20,4	33,3	0,79	225		4,19
Ne	27,2	44,5	0,40	415	1,60	1,09
N_2	77,4	126,1	1,75	1320		0,57
Ar	87,2	150,8	1,66	1558	1,92	0,39
CH_4	109,2	190,7	2,61	1930		0,73
Kr	122,2	209,4	2,55	2310	1,98	0,21
CO_2	194,7	304,2	2,65	3880		0,34
C_2H_5Cl	286,3	460,4		5950		0,22
C_5H_{10}	322,5					

α = polarisabilité

L = enthalpie de vaporisation

r = rayon atomique

λ = conductibilité calorifique à 0° C et pression atmosphérique.

D) Conclusions du chapitre I

Nous retiendrons de l'ensemble de ces considérations générales que :

- l'adsorption abaisse l'énergie superficielle du solide;
- l'écrouissage introduit dans le réseau des défauts, les plus importants étant les dislocations. L'état écroui est un état énergétiquement instable;
- les processus de restauration et de recristallisation correspondent à la résorption partielle et à la réorganisation de ces défauts, pour tendre vers un état thermodynamiquement plus stable;
- la recristallisation débute en surface, où la densité de dislocations est maximum.

L'ensemble de ces considérations permet de prévoir une influence possible de l'adsorption physique sur la recristallisation superficielle des métaux.

CHAPITRE II

INFLUENCE DE L'ADSORPTION PHYSIQUE DES GAZ SUR LE DEBUT DE LA RECRISTALLISATION DES METAUX

Etant donné que les phénomènes d'adsorption physique sont surtout importants aux températures relativement basses, nous avons choisi d'étudier en premier lieu l'influence des gaz adsorbés sur la recristallisation du zinc, métal à bas point de fusion. Pour mener à bien cette étude nous avons procédé par recuits isothermes de durées variables. Cette méthode est en effet nettement plus sensible que la méthode isochrone. L'ampleur de l'effet constaté nous a incité à étendre l'étude à deux autres métaux, à savoir le cuivre et le fer très purs.

Parmi les différentes techniques permettant de mettre en évidence la recristallisation, nous avons fait appel à la diffraction des rayons X. Cette méthode a l'avantage d'être rapide et facile à mettre en oeuvre.

Avant d'aborder l'exposé des résultats expérimentaux, nous donnons, dans une première partie, quelques indications sur les méthodes d'étude et l'appareillage utilisé, ainsi que sur le traitement préliminaire des échantillons.

A) Méthode d'étude et appareillage

1) Les rayons X

a) Conditions expérimentales

Les diagrammes de diffraction X sont effectués par la méthode dite de "diffraction en retour". Les raies de diffraction sont enregistrées sur film (chambre cylindrique). Afin de limiter l'examen aux couches les plus superficielles, nous avons utilisé le rayonnement $K_{\alpha,\beta}$ du chrome (λ_{α}= 2,292 Å), peu pénétrant. L'échantillon est immobile durant l'exposition. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

tension	= 35 KV
intensité	= 5 mA
temps d'exposition	= 25 minutes

La profondeur de pénétration a été calculée (79), pour les trois métaux étudiés, à l'aide de la relation

$$I = I_o e^{-\frac{\mu}{\rho}\rho x}$$

I_o = intensité du faisceau monochromatique incident

I = intensité du faisceau diffracté

$\frac{\mu}{\rho}$ = coefficient massique d'absorption

ρ = masse spécifique du corps absorbant

$x/2$= profondeur de pénétration.

Cette méthode de calcul étant approchée, nous avons déterminé en outre la profondeur de pénétration, dans le cas du cuivre, par dépôt électrolytique de couches d'épaisseurs connues sur un support de structure différente. Le dépôt électrolytique du cuivre est effectué sur un support en fer, dans un bain de cyanure, l'anode étant en cuivre. L'épaisseur du dépôt obtenu est régulière. On détermine, au microscope métallographique, sur une coupe de l'échantillon, l'épaisseur de la couche de cuivre

pour laquelle apparaissent, sur le diagramme de diffraction X, les raies caractéristiques du fer. Les données et résultats relatifs à la profondeur de pénétration sont résumés dans le tableau N° 3.

TABLEAU N° 3

Métal étudié	$\frac{\mu}{\rho}$ pour K_α du chrome (*)	ρ (**)	pénétration calculée (en microns)	pénétration mesurée (en microns)
Fer	109,2	7,86	13,4	
Zinc	174,2	7,13	9,3	
Cuivre	154,7	8,92	8,4	8,5 $\pm$ 1

(*) d'après X Ray Metallography, A. TAYLOR, Wiley and sons, New-York, 1961.

(**) d'après Taschenbuch für Chemiker und Physiker, D'ANS und LAX, Springerverlag, Berlin, 1943.

b) Considérations théoriques (80)

La technique des rayons X, telle que nous l'avons mise en oeuvre, nous permet de déterminer l'apparition du premier cristallite ayant une dimension supérieure à une dimension donnée ε_o.

Considérons un cristallite cubique, d'arête ε et d'orientation telle que la réflexion des rayons X puisse se produire sur une famille donnée de plans réticulaires. Ce cristallite donne lieu, sur le film, à une tache localisée sur la raie du diagramme Debye-Scherrer. La surface de cette tache est de l'ordre de $\varepsilon \alpha R$, α étant l'ouverture du pinceau de rayons X

(diamètre apparent de la source vue de l'échantillon), R étant le rayon de la chambre et $\mathcal{E}$ étant supposé suffisamment petit par rapport à α.

Lorsque la taille des cristaux diminue, sans que la forme de l'échantillon ni celle du faisceau incident ne changent, la largeur de l'anneau Debye-Scherrer et, par conséquent, sa surface, restent constantes. Or, le nombre de cristaux est proportionnel à $1/\mathcal{E}^3$ et la surface totale des taches élémentaires qui forment un anneau donné varie comme $(1/\mathcal{E}^3)\,\mathcal{E}\,\alpha R$, c'est-à-dire comme $1/\mathcal{E}^2$, pour un montage donné. Il existe donc une valeur $\mathcal{E}_o$ de la taille des cristaux au-dessous de laquelle la surface totale des taches est supérieure à la surface de l'anneau, les taches individuelles se recouvrent et l'anneau présente un noircissement uniforme. $\mathcal{E}_o$ est de l'ordre de 5.10^{-4} cm. La présence de cristallites de taille supérieure à $\mathcal{E}_o$ donne lieu à des taches nettes qui se superposent aux anneaux de diffraction dus aux petits cristallites (81). Plus le cristal est grand, plus la tache sur l'anneau Debye-Scherrer est intense.

Si $\mathcal{E}$ est inférieur à 10^{-5} cm, les raies de diffraction s'élargissent et cet élargissement peut être mis à profit pour déterminer la taille des cristaux submicroscopiques (82) (83). Cependant, un tel élargissement peut également être constaté lorsque la taille des cristallites est supérieure à 10^{-5}cm. Dans ces conditions il est dû à la distorsion du réseau, donc à la fluctuation des paramètres.

Lorsque les cristallites sont petits et que leur orientation n'est pas quelconque, on observe en outre un renforcement des anneaux en certains endroits. Dans ce cas il existe des directions privilégiées suivant lesquelles certains axes des cristaux sont orientés.

En conséquence, un métal soumis à une forte déformation plastique par laminage, donne lieu à des anneaux Debye-Scherrer dont l'intensité n'est pas uniforme, les cristallites ayant des

orientations privilégiées caractéristiques du traitement subi. En outre, les raies du métal écroui sont élargies. Ceci est dû soit à la diminution de la taille des cristaux, soit à la distorsion du réseau. Dans les métaux écrouis l'élargissement dû aux distorsions est prépondérant. Dès que le recuit s'amorce, c'est l'élargissement dû à la faible dimension des grains qui prédomine (49).

Nous avons adopté comme critère de la recristallisation l'apparition de la première tache sur les anneaux de diffraction, tache correspondant à la présence du premier cristallite de taille supérieure à ε_o.

2) Les recuits isothermes

Pour effectuer les différents recuits isothermes, nous avons utilisé trois sources de température différentes: des liquides à l'ébullition, un thermostat et un four stabilisé. Dans toutes nos expériences l'échantillon repose au fond du tube laboratoire: la chaleur est transmise à l'échantillon à la fois par les parois du tube et par le gaz. La durée de mise en température (de l'ordre de 5 minutes) est pratiquement la même pour tous les gaz utilisés; par contre, pour les essais effectués sous vide, elle est nettement supérieure.

a) Les liquides à l'ébullition

Les recuits isothermes du zinc ont été effectués à quatre températures différentes. Les données relatives aux bains utilisés sont rassemblées dans le tableau N° 4.

TABLEAU N° 4

Nature du liquide	Température d'ébullition(*) en degré Celsius	Chaleur latente de vaporisation en cal/mole (*)	Températures extrêmes calculées
benzène	80,1	7350 à 80,1°C	79,1 à 80,3
azéotrope benzène-alcool butylique tert. (63,6% poids de benzène)	74,0		
méthanol	64,7	8420 à 64,7°C	63,9 à 64,8
acétone	56,5	7220 à 56,5°C	55,6 à 56,7

(*) d'après Chemical Engineer's Handbook, J.H. PERRY, Mac Graw Hill, 1950.

Les températures d'ébullition extrêmes sont calculées à l'aide de la formule de Clausius-Clapeyron, en tenant compte de la variation de pression atmosphérique maximum pendant la durée totale des mesures.

L'installation de recuit se compose d'un ballon à col rodé avec reflux latéral. Le tube laboratoire est muni d'un rodage intermédiaire qui s'adapte sur le col du ballon. L'extrémité inférieure du tube se trouve dans la vapeur, à environ 2 cm de la surface du liquide en ébullition (figure 1).

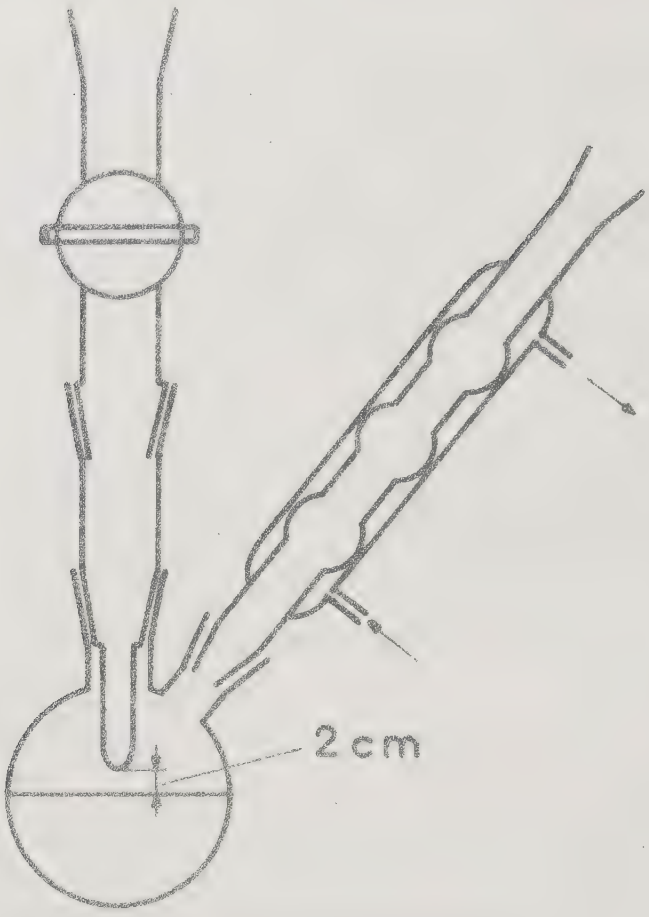


FIGURE 1

b) Le thermostat à eau ou à huile

Les variations de la température d'ébullition de l'acétone en fonction de la pression atmosphérique se sont avérées trop importantes pour permettre la détermination des durées de recuit à ± 15 minutes près. Pour pallier à cet inconvénient nous avons utilisé un thermostat à eau stabilisé à ± 0,1°C qui permettait en outre le recuit simultané de six échantillons. Le même thermostat a été utilisé ultérieurement pour effectuer les recuits du cuivre. Les températures de recuit étant supérieures à 100°C, l'eau a été remplacée par de l'huile. Dans ces conditions, la température était stabilisée à ± 0,2°C.

c) Le four à température stabilisée

La température de recuit adoptée pour étudier la recristallisation du fer étant de 370°C, nous avons utilisé un four à enroulement de nichrome avec circulation d'eau. La température, repérée par un thermocouple chromel-alumel, est stabilisée à l'aide d'un couple régulateur modulé à deux plages du type pyrectron.

3) Traitement préliminaire des échantillons

Les trois métaux étudiés se présentent à l'origine sous forme de plaques d'environ 2,5 cm de large, 10 cm de long et 0,2 cm d'épaisseur. Ces plaques sont polies mécaniquement jusqu'à obtention d'un brillant spéculaire. Chaque plaque subit avant laminage un recuit de dégazage et d'homogénéisation de 2 heures sous un vide de 10^{-5} Torr. Les températures de recuit sont les suivantes: 300°C pour le zinc et 750°C pour le cuivre et le fer. Le refroidissement après recuit est de l'ordre de 250°/heure. La figure 2 indique l'allure des programmes de recuit de dégazage et d'homogénéisation dans le cas du cuivre et du fer. Les courbes relatives aux recuits du zinc sont semblables.

Après recuit, la plaque est laminée par passes unidirectionnelles jusqu'à un taux d'écrouissage que nous avons fixé arbitrairement à 74 % pour l'ensemble de notre étude. Ce taux d'écrouissage est relativement élevé et très nettement supérieur au taux d'écrouissage critique. On peut admettre que le mécanisme qui régit le processus de la recristallisation est celui de la restauration suivie de germination puis croissance des grains.

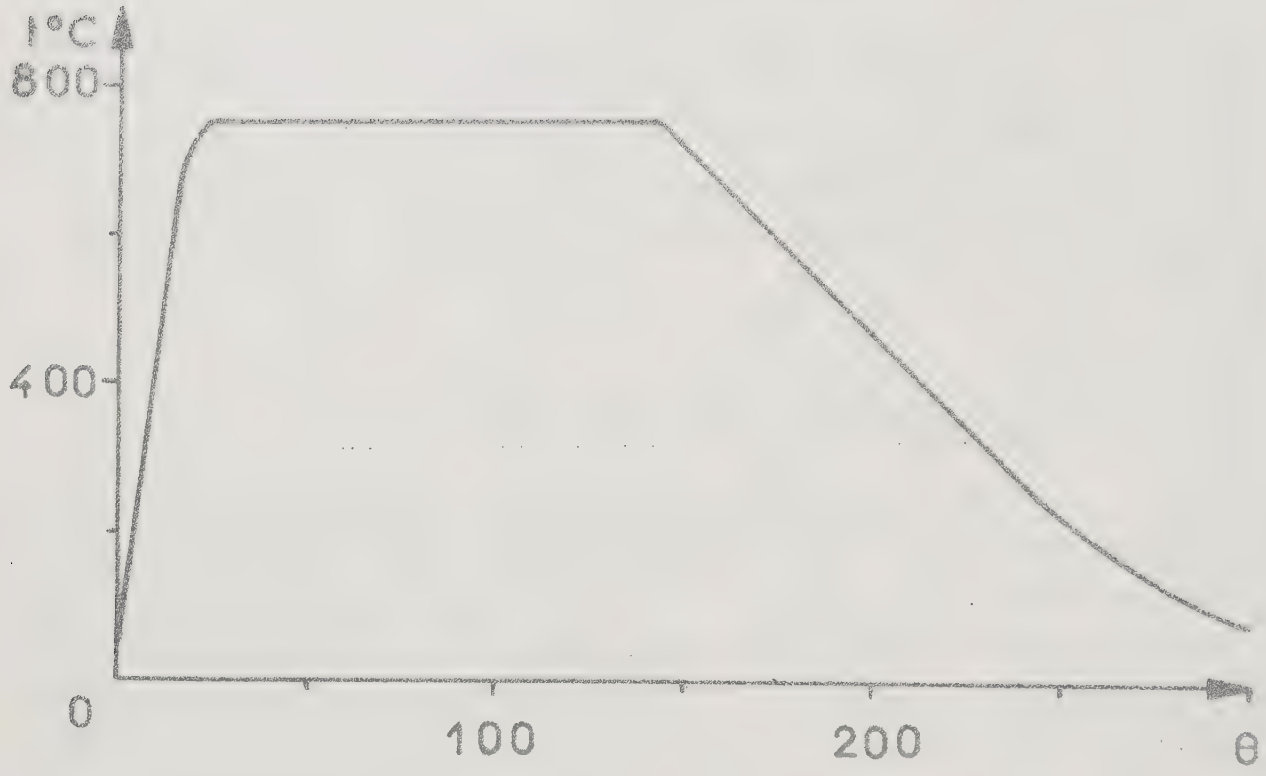


FIGURE 2

abscisses : θ = temps en minutes
ordonnées : t°C = température en degrés Celsius

Le taux d'écrouissage △ est défini comme suit :

$$\triangle \% = \frac{S - s}{S} \cdot 100$$

avec S = section initiale
s = section finale

En fait, les modifications de dimension les plus importantes lors du laminage consistent en une diminution de l'épaisseur et une augmentation de la longueur des plaques dans le sens du laminage. Par contre, la largeur reste sensiblement constante.

Lors des différents écrouissages nous avons effectivement constaté que l'augmentation de largeur est très faible et reproductible lors du laminage. De ce fait on peut écrire

$$\Delta\,\% \simeq \frac{E - e}{E} \cdot 100$$

avec E = épaisseur initiale ($\simeq$ 0,2 cm)
e = épaisseur finale ($\simeq$ 0,05 cm)

E et e sont mesurées au palmer. Les fluctuations d'épaisseur le long de l'échantillon avant et après laminage sont telles que les épaisseurs moyennes sont finalement données avec les précisions suivantes :

$$E \pm 0{,}04 \text{ mm} \qquad \text{et} \qquad e \pm 0{,}03 \text{ mm}$$

ce qui donne une incertitude totale maximum sur Δ de $\pm$ 3 % pour l'écrouissage de 74 % adopté.

Après écrouissage les bandes de métal sont découpées en plaquettes d'environ 1 cm de côté, les extrémités et les bords du ruban étant éliminés. Les plaquettes ainsi obtenues sont soigneusement dégraissées à l'éther de pétrole (fraction 30-75°), puis conservées à basse température pour retarder l'autorecristallisation (self-annealing), qui peut être considérable dans certains cas ($59_{I,II}$).

B) Influence des gaz adsorbés sur le début de la recristallisation du zinc

1) Le métal étudié

Les premiers essais d'écrouissage ont été effectués sur du zinc "électro extra-pur", titrant 99,993 %, de la Compagnie Royale Asturienne des Mines. Le diagramme de diffraction X effectué immédiatement après laminage et découpage permet de mettre en évidence une recristallisation très nette. En conséquence, nous avons choisi pour notre étude un zinc moins pur, recristallisant à une température plus élevée. Ce zinc, de même origine, titre 99,1 % et contient les impuretés suivantes :

Pb	0,80 %	Cu	0,0010 %
Fe	0,016%	Sn	$<$0,001 %
Cd	0,07 %		

2) Conditions expérimentales

Les plaquettes de métal écroui sont dégazées pendant 5 heures à température ambiante sous un vide de 10^{-5} Torr . Ce dégazage comprend les étapes décrites au chapitre I. Le gaz purifié et desséché est ensuite admis sous une pression telle qu'à la température de recuit la pression soit de 760 mm de mercure.

Après recuit, les échantillons sont étudiés aux rayons X par la méthode dite de "diffraction en retour" en vue de déterminer la durée de recuit nécessaire pour provoquer l'apparition de la première tache sur les anneaux de diffraction (figure 3 a et b).

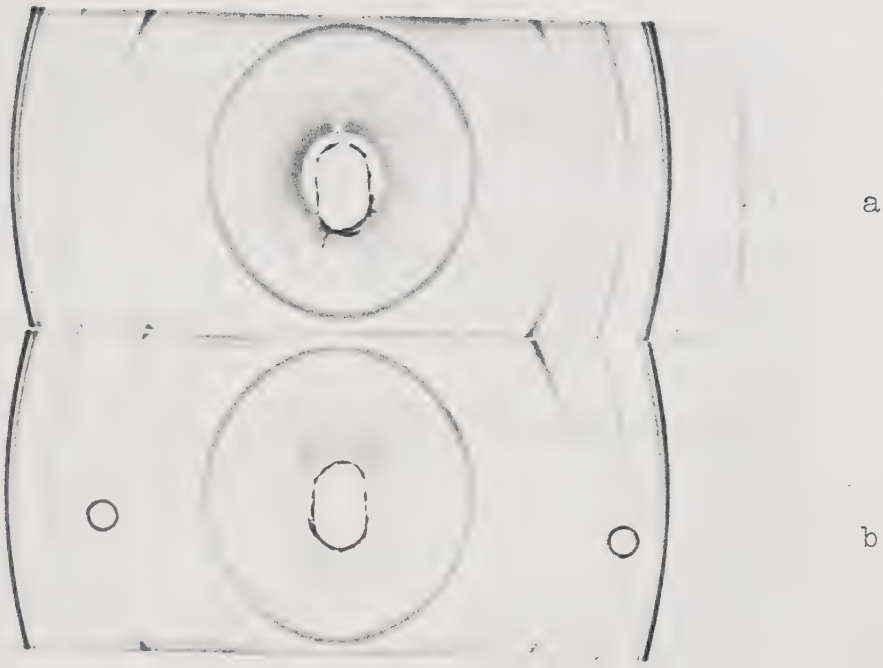


FIGURE 3

Diagrammes de diffraction X d'échantillons de zinc recuits sous atmosphère d'hydrogène à 74° C

a : durée de recuit 135 minutes; absence de ponctuation

b : durée de recuit 150 minutes; légère ponctuation. Seuls les points entourés d'un cercle figurent sur le diagramme de rayons X d'origine. Les autres points sont dus à des poussières, inévitables, présentes sur le film négatif lors de la reproduction.

3) Résultats expérimentaux

Une première série de recuits a été effectuée à 80,1°C (benzène à l'ébullition) en présence des atmosphères gazeuses suivantes:

He , H_2 , Ne , N_2 , Ar , CH_4 , CO_2 , C_2H_5Cl .

Ces gaz sont soigneusement purifiés et desséchés.

Les durées de recuit nécessaires pour provoquer le début de la recristallisation sont déterminées à ± 1 minute près. Les valeurs obtenues sont vérifiées, pour chaque gaz, sur une dizaine d'échantillons. Les durées de recuit sous vide sont du même ordre de grandeur que celles sous atmosphère d'hydrogène. Mais, la durée de mise en température sous vide étant beaucoup plus grande que sous atmosphère gazeuse, nous ne tiendrons pas compte de ces résultats.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau N° 5.

TABLEAU N° 5

atmosphère	He	H_2	Ne	N_2	Ar	CH_4	CO_2	C_2H_5Cl
durée de recuit en minutes	10	17	19	25	27	30	32	36

La figure 4 représente la variation de la durée de recuit isotherme, nécessaire pour provoquer le début de la recristallisation, en fonction de la température absolue de liquéfaction du gaz en présence. La courbe présente l'allure générale déjà constatée par J. KLEINE (16) lors de son étude de la recristallisation de l'argent.

L'examen de cette courbe nous permet de conclure que la durée de recuit isotherme, nécessaire pour atteindre un degré de recristallisation donné, est une fonction croissante régulière de la température absolue de liquéfaction des gaz en présence, donc du degré d'adsorption.

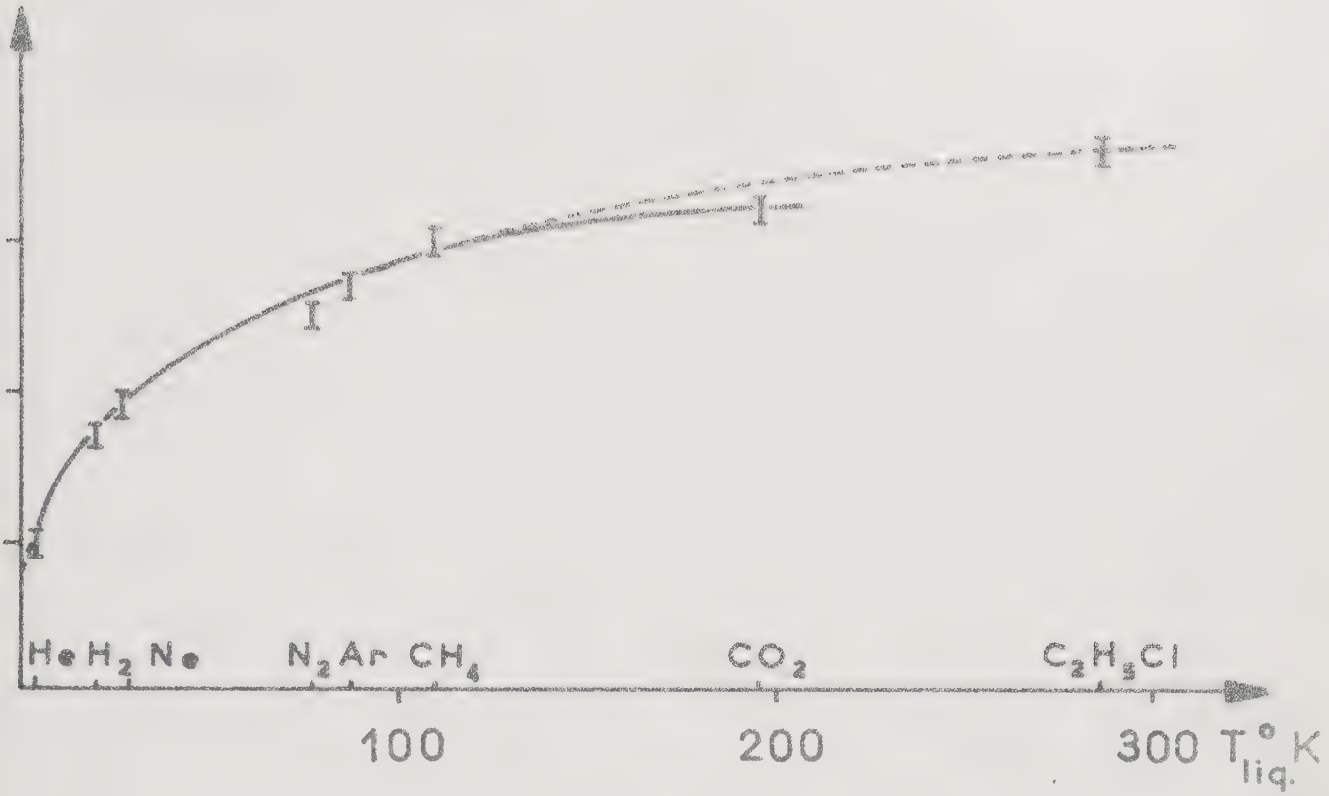


FIGURE 4

Ordonnées : θ = durée de recuit en minutes

Abscisses : T_{liq} °K = température absolue de liquéfaction des gaz en présence.

Sur cette courbe on observe une légère anomalie pour l'azote. Une anomalie semblable a déjà été signalée pour l'azote dans d'autres études (84). On constate en outre que les points relatifs aux essais sous atmosphère de CO_2 et de C_2H_5Cl ne se placent pas sur une même courbe. Lors de la publication de ces résultats (85), nous avions pensé à une légère réactivité chimique de CO_2. Comme nous le verrons ultérieurement, des essais complémentaires nous ont permis de montrer qu'en fait c'est le point correspondant aux essais sous atmosphère de C_2H_5Cl qui est en dehors de la courbe.

Le même travail a été effectué à trois autres

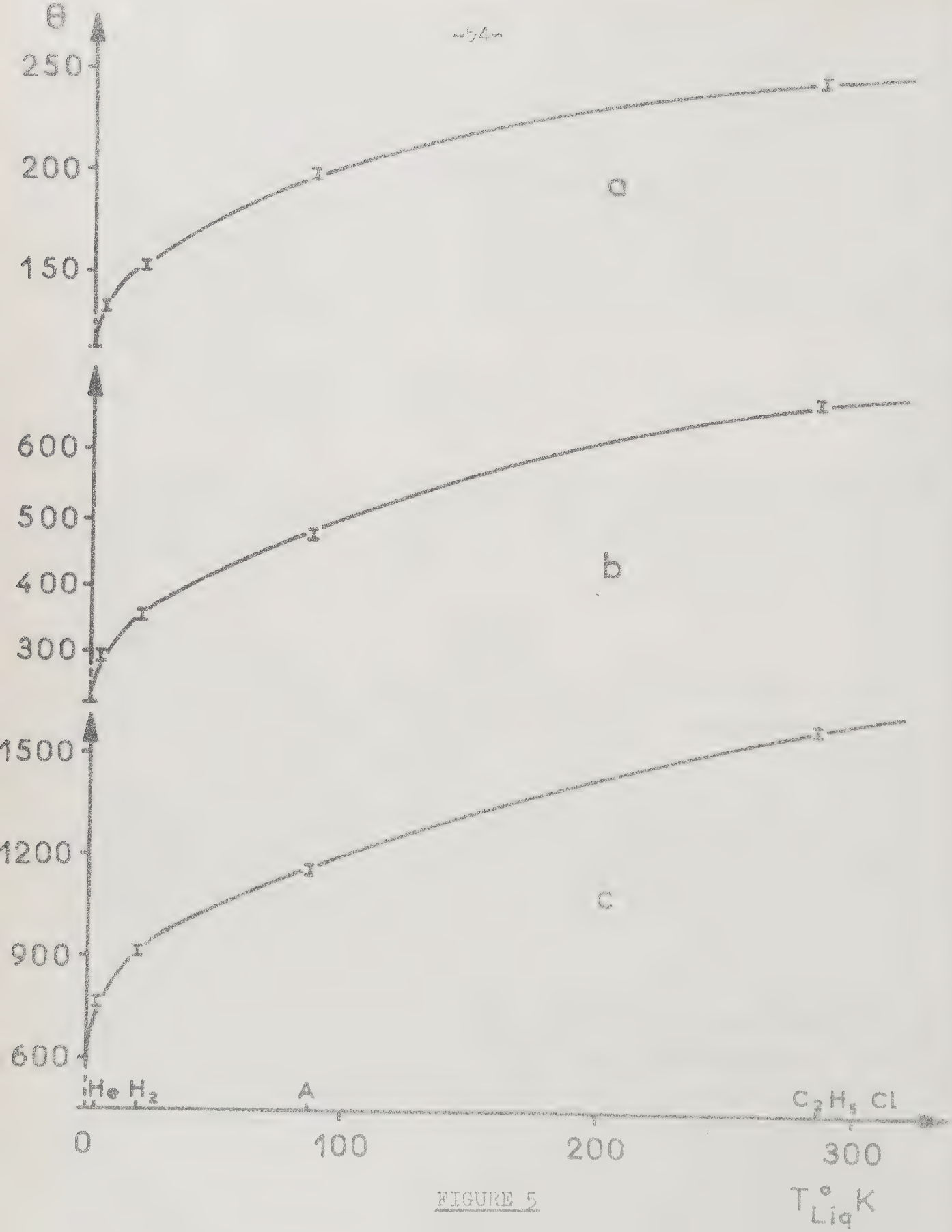

θ
250
200
150
a
600
500
400
300
b
1500
1200
900
600
c
He H2
A
C2 H5 Cl
0
100
200
300
T° Liq K

FIGURE 5

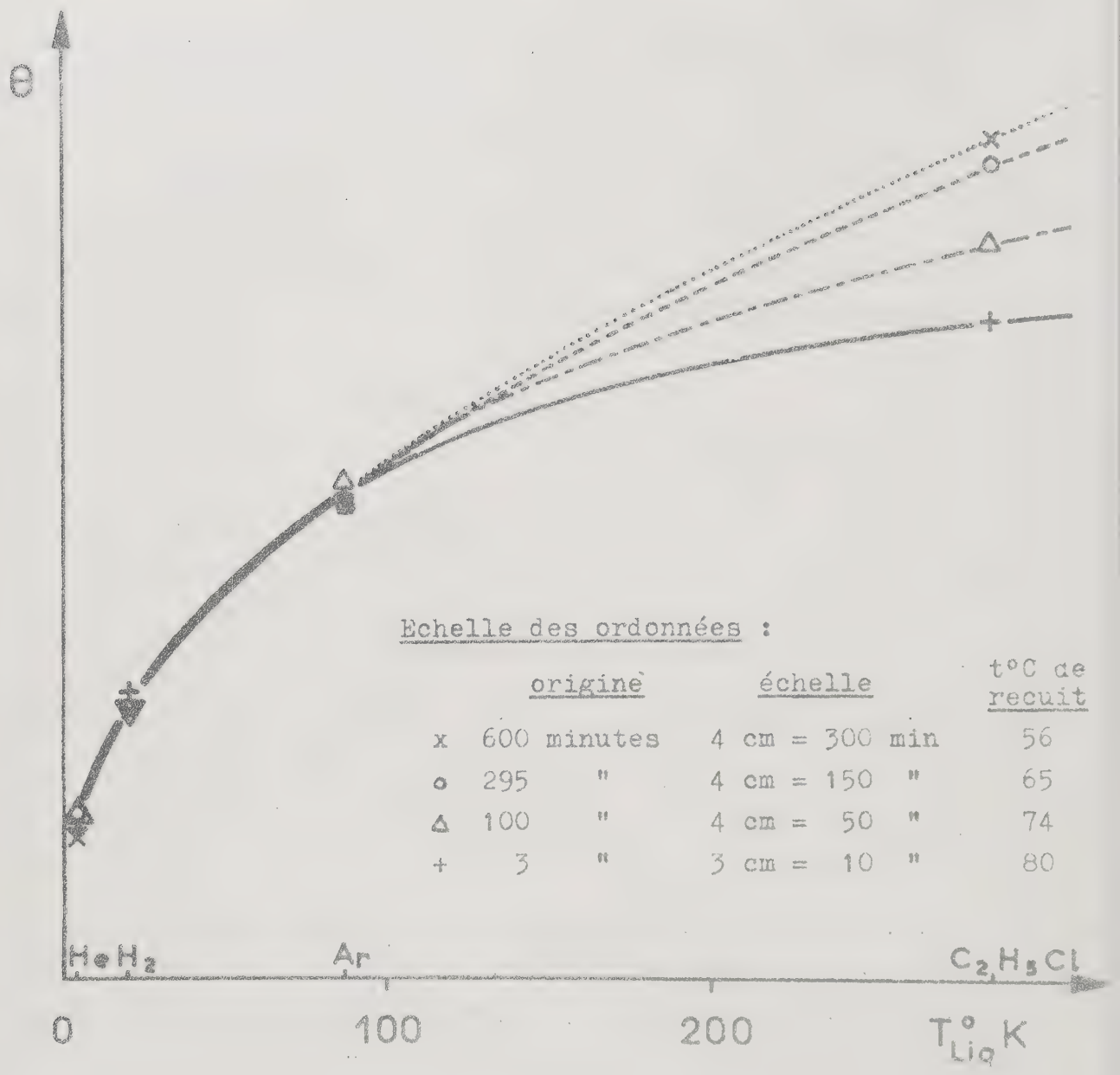
températures, à savoir 74°, 64,7° (liquides à l'ébullition) et 56°C (thermostat), en présence des atmosphères suivantes: He , H_2 , Ar , C_2H_5Cl, purs et secs.

L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau N° 6, les différentes durées de recuit étant données en minutes. La dernière colonne de ce tableau indique la précision des déterminations ($\Delta\theta$ en minutes).

TABLEAU N° 6

t°C de recuit	He	H_2	Ar	C_2H_5Cl	$\Delta\theta$ min.	
74	132,5	152,5	197,5	242,5	$\pm$ 2,5	courbe a
64,7	292,5	352,5	472,5	667,5	$\pm$ 7,5	courbe b
56	765	915	1155	1575	$\pm$ 15	courbe c

Les courbes obtenues (figure 5) en portant les durées de recuit θ en fonction des températures absolues T de liquéfaction des gaz en présence sont semblables à celle de la figure 4. Pour les trois séries de recuits aux températures les plus basses (fig.5), on constate cependant une influence anormalement grande du chlorure d'éthyle. Ceci ressort plus clairement si l'on tente de faire coïncider les courbes 4, 5a, 5b et 5c par un décalage d'origine et un changement d'échelle des ordonnées judicieux (figure 6). Cette figure montre que la coïncidence des points relatifs aux essais sous atmosphères d'hélium, hydrogène et argon est excellente. Il n'en est pas de même pour les points relatifs aux essais sous atmosphère de chlorure d'éthyle. Cette constatation nous conduit à admettre que, pour les essais sous atmosphère de chlorure d'éthyle, un phénomène autre que l'adsorption physique entre en jeu.



Echelle des ordonnées :

	origine	échelle	t°C de recuit
x	600 minutes	4 cm = 300 min	56
o	295 "	4 cm = 150 "	65
Δ	100 "	4 cm = 50 "	74
+	3 "	3 cm = 10 "	80

FIGURE 6

A priori, la formation d'organozinciques paraît peu probable. En effet, ces composés se forment, à partir de zinc métallique, en présence de cuivre comme catalyseur, et s'observent surtout avec l'[illegible] à une température d'environ 90°C. La réaction n'est pas immédiate. Avec les autres halogénures d'éthyle elle peut avoir lieu en présence du composé de FURSTENHOFF ($AlBr_3$, $Al(C_2H_4Br)_3$ (86).

Ces données se rapportent, en fait, à des méthodes de préparation d'organozinciques conduisant à un rendement suffisant. Il n'est pas exclu que, dans nos conditions expérimentales, il y ait formation de traces d'organozinciques en quantité suffisante pour perturber les résultats. En outre, la réaction de formation n'est pas instantanée et on peut concevoir que, pour des durées de recuit courtes, il n'y a que très peu d'organozincique formé. Pour des durées de recuit plus longues, la formation serait plus importante et entraînerait la variation anormalement grande constatée dans ce cas. Nous n'avons trouvé aucune indication sur cette question dans la littérature relative aux composés organométalliques.

Afin de vérifier le comportement anormal du chlorure d'éthyle, nous avons repris récemment une étude comparative de la recristallisation du zinc sous atmosphères de chlorure d'éthyle et de cyclopentane, liquides dont les températures d'ébullition sont proches. Tous les recuits ont été effectués en thermostat à eau. Les durées de recuit, nécessaires pour faire apparaître la première tache sur les anneaux de diffraction des diagrammes de rayons X, ont été déterminées, pour ces deux gaz, à différentes températures. Le tableau N° 7 rappelle les valeurs trouvées précédemment pour le chlorure d'éthyle et indique celles relatives au cyclopentane qui résultent de la nouvelle étude.

TABLEAU N° 7

t°C de recuit	Durée de recuit (min.)	
	C_2H_5Cl	C_5H_{10}
56	1575 ± 15	1335 ± 15
65	667,5 ± 7,5	555 ± 15
74	242,5 ± 2,5	217,5 ± 7,5

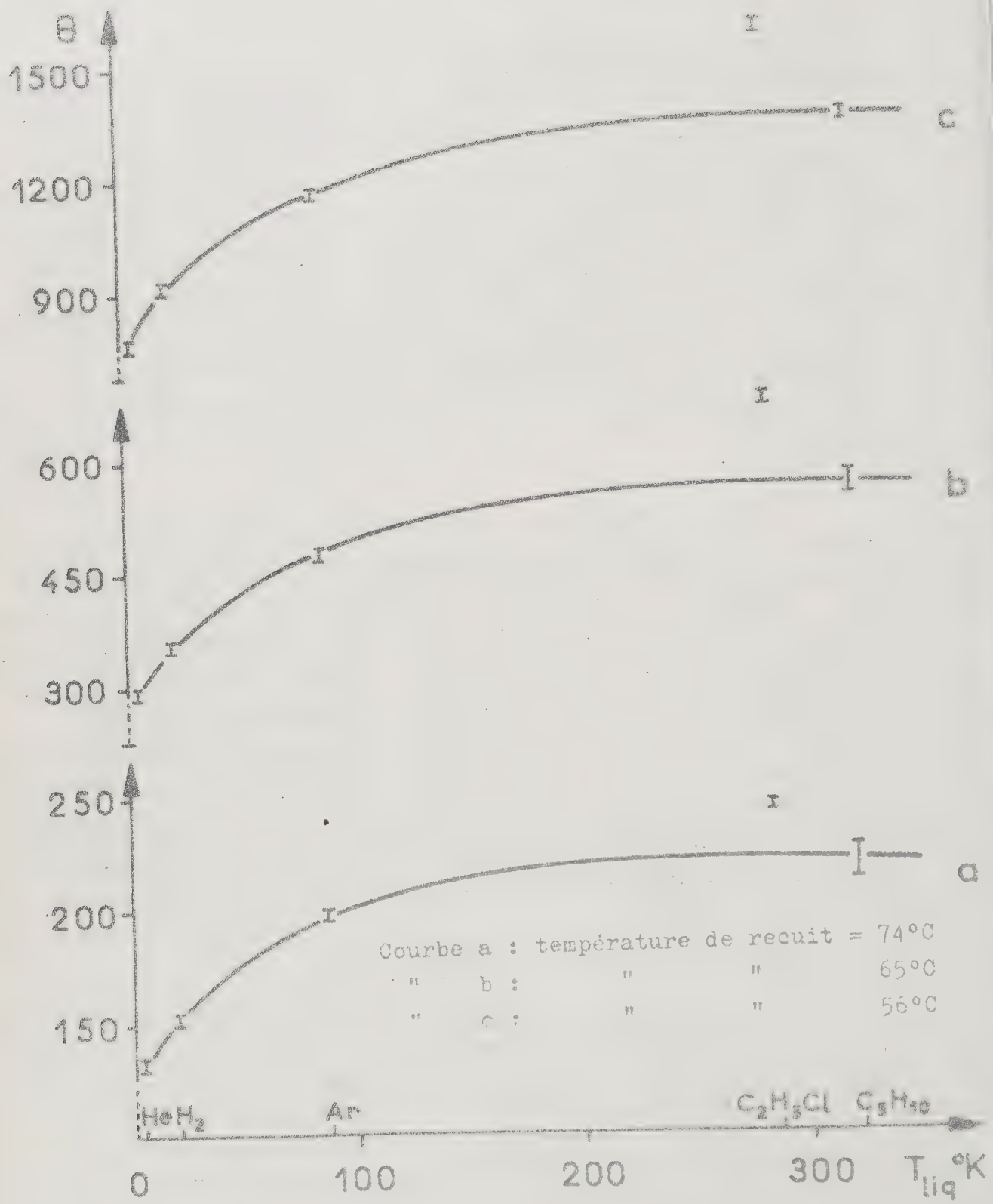

θ
1500
1200
900
600
450
300
250
200
150
c
b
a
Courbe a : température de recuit = 74°C
" b : " " 65°C
" c : " " 56°C
He H2
Ar
C2H3Cl
C5H10
0
100
200
300
Tliq °K

FIGURE 7

Ces résultats montrent qu'il y a une différence très nette et systématique entre le chlorure d'éthyle et le cyclopentane. Les courbes finales, obtenues en portant les durées de recuit en fonction des températures absolues de liquéfaction des gaz, sont reproduites sur la figure 7. Nous avons reporté également sur cette figure les points correspondant aux recuits sous atmosphère de chlorure d'éthyle. Toutes ces courbes ont la même allure générale. Elles montrent que la durée de recuit, nécessaire pour provoquer le début de la recristallisation, est une fonction croissante régulière de la température absolue de liquéfaction des gaz.

Nous avons tenté de mettre en équation les courbes des figures 4 et 7 (87). L'équation qui vérifie ce type de courbes est de la forme

$$y = -A.e^{-B\,x} + C$$

Les équations établies pour les 4 courbes sont les suivantes :

Température de recuit °C	équation
80	$\theta = -24e^{-0,014T} + 34$
74	$\theta = -91e^{-0,017T} + 217$
65	$\theta = -272e^{-0,014T} + 556$
56	$\theta = -565e^{-0,014T} + 1325$

θ étant la durée de recuit isotherme en minutes et
T la température absolue de liquéfaction des gaz en présence.

Il est évident que les valeurs des paramètres ne sont qu'approchées. Cependant, en première approximation, le paramètre B ($\simeq 0,014$) semble être indépendant de la température de recuit, alors que les paramètres A et C varient avec la température de recuit. En outre, il est possible qu'une relation lie les paramètres A et C, mais il ne nous a pas été possible de

déterminer celle-ci. Ceci pourrait être dû à des conditions d'écrouissage légèrement différentes d'une bande de laminage à l'autre. En effet, chaque série de recuits à une température donnée est effectuée sur des échantillons provenant d'une même bande de laminage, mais, d'une température de recuit à l'autre, les échantillons proviennent de bandes de laminage différentes.

Notons qu'une équation du type $y = a.e^{-b/x} + c$ ne vérifie pas nos résultats expérimentaux.

En définitive, l'équation générale de ces courbes sera donc, pour une profondeur de pénétration globale donnée, (celle de la pénétration du rayonnement X)

$$\theta = -A(t).e^{-0,014\ T} + C(t)$$

Signalons enfin les résultats obtenus avec du zinc maintenu pendant 4 mois à 4°C avant l'utilisation. Cette étude a été effectuée à 65°C (méthanol à l'ébullition), en présence des atmosphères gazeuses suivantes: He, H_2, Ne, Ar et C_2H_5Cl. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau N° 8. Dans ce même tableau nous rappelons les valeurs obtenues, dans les mêmes conditions expérimentales, lors d'une étude effectuée immédiatement après laminage.

TABLEAU N° 8

Métal	Durées de recuit (min.) en présence des atmosphères de				
	He	H_2	Ne	Ar	C_2H_5Cl
Zn vieilli	90	127	135	180	255
Zn non vieilli	292,5	352,5		472,5	667,5

Ces résultats montrent que :

- l'influence d'un vieillissement à température ordinaire est considérable;
- même si le processus de recristallisation est déjà amorcé lors de la période de vieillissement, l'influence de l'adsorption sur l'évolution ultérieure reste cependant du même ordre de grandeur.

L'examen de l'ensemble des diffractogrammes X a montré l'existence nette d'une texture d'écrouissage selon le plan (0001). Par contre, la ponctuation des raies s'effectue au hasard des différentes raies du diagramme X et ne révèle pas d'orientation privilégiée de recristallisation.

Une étude métallographique, effectuée sur les mêmes échantillons de zinc, a permis de mettre en évidence une texture de laminage. La présence de cristallites dans la matrice écrouie, d'échantillons, correspondant à l'apparition de la première tache sur les raies de diffraction X, n'a pu être mise en évidence avec certitude. Etant donné que la recristallisation débute en surface, il est vraisemblable que ces cristallites superficiels ont été dissous lors du polissage et de l'attaque électrolytiques. Ceci est confirmé par l'absence de toute ponctuation des raies du diagramme de diffraction X effectué sur un tel échantillon après polissage et attaque.

C) Influence des gaz adsorbés sur la recristallisation des métaux purs (88)

Nous avons vu au chapitre I que

- la recristallisation peut se concevoir comme un mouvement et une résorption des dislocations
- le mouvement de ces dislocations pouvant être fortement entravé par les impuretés, un métal pur recristallise à des températures nettement plus basses, à taux d'écrouissage égal, que le métal impur.

Il était alors intéressant de reprendre l'étude précédente avec des métaux purs. L'étude du zinc très pur était impossible, la recristallisation ayant lieu en cours d'écrouissage à la température ambiante. Il était nécessaire de choisir un métal à température de fusion plus élevée, dont l'état écroui soit stable suffisamment longtemps, à température ambiante, pour permettre l'étude. Cependant, la température de recristallisation ne devait pas être trop élevée, l'adsorption diminuant lorsque la température augmente. Notre choix s'est porté sur le cuivre et le fer purs.

1) Le cuivre - Etude à différentes températures

a) Le métal étudié - Les conditions expérimentales

Le métal étudié est un cuivre titrant 99,999 % des Etablissements Johnson-Matthey. Un soin tout particulier doit être apporté à la manipulation de ce métal, afin de limiter la contamination, tant lors de l'écrouissage que lors des traitements ultérieurs.

Ce métal subit le traitement préliminaire décrit en A) de ce chapitre. Le taux d'écrouissage est de 74 %. Les plaquettes de métal sont dégazées à froid, selon la séquence

habituelle: un dégazage de 5 heures comportant deux "lavages" intermédiaires sous pression réduite. Les recuits à 160°C ± 1° sont effectués dans un bain de cyclohexanol à l'ébullition. Les autres recuits à température constante sont effectués dans le thermostat à huile précédemment décrit, dont la température est stabilisée à ± 0,2°.

Les gaz utilisés sont l'hélium, le néon et l'argon spectroscopiquement purs ainsi que l'hydrogène purifié selon la méthode indiquée au chapitre I. Aucun recuit sous vide n'a été effectué, la différence de durée de mise en température étant trop grande.

Les échantillons sont ensuite examinés aux rayons X (rayonnement $K_{\alpha,\beta}$ du chrome), par la méthode dite de "diffraction en retour". On détermine la durée de recuit nécessaire pour faire apparaître sur les anneaux de diffraction la première tache caractéristique de la présence d'un cristallite d'une taille de l'ordre de 5 μ.

b) Résultats expérimentaux

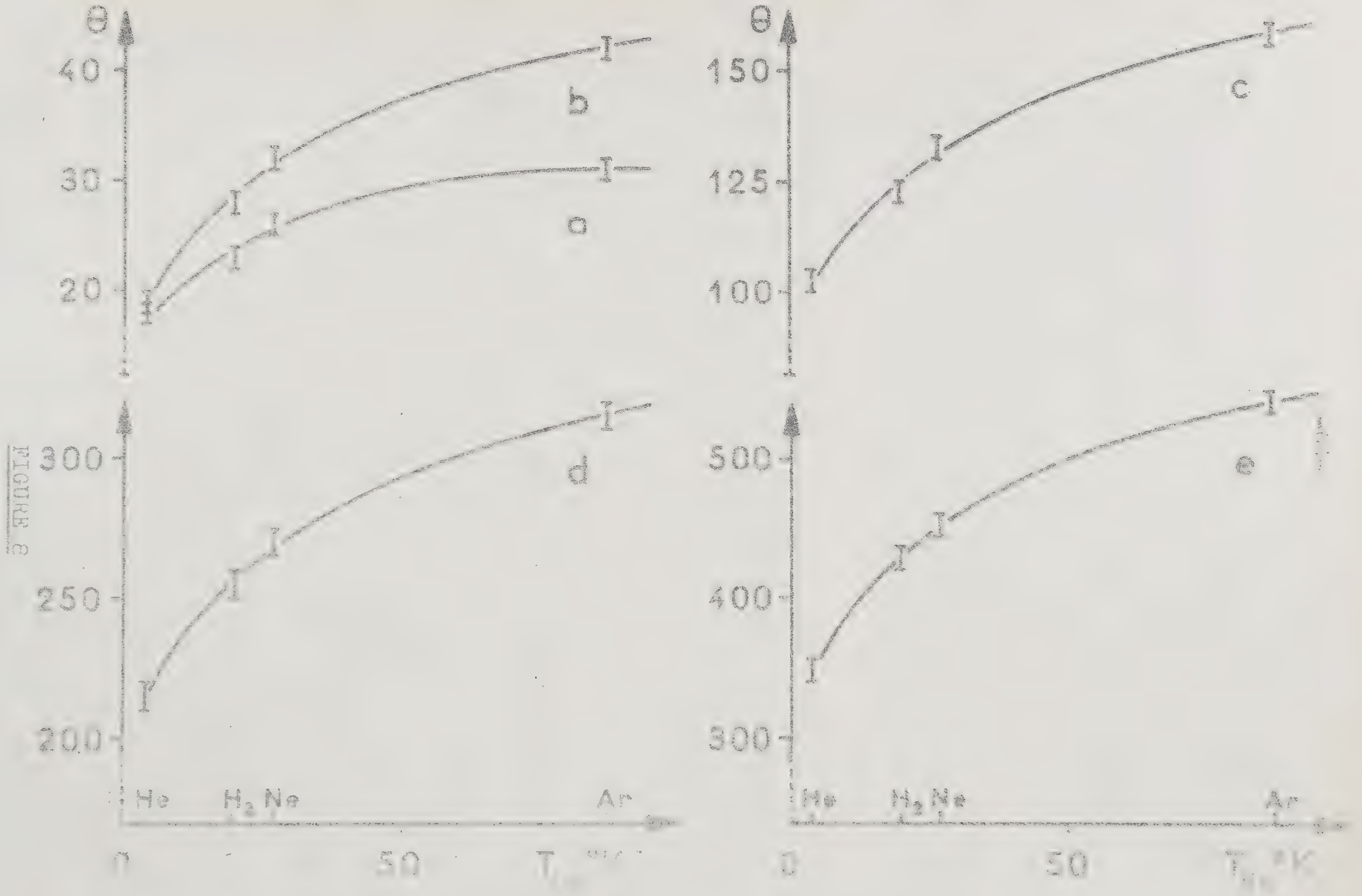
Les recuits ont été effectués en présence des différentes atmosphères gazeuses aux températures suivantes :

160 , 150 , 140 , 130 et 120°C.

Les résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau N° 9.

TABLEAU N° 9

Température de recuit °C	Durée de recuit en minutes en présence des atmosphères de				
	He	H_2	Ne	Ar	Précision
160 ± 1	17	23	26	31	± 1
150 ± 0,2	19	28	32	42	± 1
140 ± 0,2	102,5	122,5	132,5	157,5	± 2,5
130 ± 0,2	215	255	270	315	± 5
120 ± 0,2	347,5	427,5	452,5	537,5	± 7,5


θ
40
30
20
b
a
θ
150
125
100
c
300
250
200
d
500
400
300
e
He
H₂ Ne
Ar
0
50
T, °K

Les figures 8 et 9 montrent les courbes obtenues en portant ces valeurs en fonction de la température absolue de liquéfaction du gaz en présence. Les températures de recuit respectives sont :

courbe a : température de recuit = 160° ± 1°C
b : " " = 150° ± 0,2°C
c : " " = 140° ± 0,2°C
d : " " = 130° ± 0,2°C
e : " " = 120° ± 0,2°C

Ces courbes ont la même allure générale. Si on trace toutes les courbes à la même échelle (figure 9), l'influence de l'adsorption paraît faible aux températures de recuit élevées, mais la vraie ampleur du phénomène observé aux basses températures ressort nettement mieux.

De l'examen des figures 8 et 9 nous pouvons conclure que pour atteindre un degré de recristallisation donné, la durée de recuit est une fonction croissante régulière de la température absolue de liquéfaction des gaz, donc du degré d'adsorption.

Nous avons essayé de mettre ces courbes en équation (87). L'équation qui répond le mieux à l'allure générale de ces courbes est du type

$$y = -A.e^{-B\,x} + C$$

Nous avons trouvé, pour les différentes températures de recuit, les équations suivantes :

Température de recuit	Equation
160°C	$\theta = -17.e^{-0,026\,T} + 33$
150°C	$\theta = -28.e^{-0,026\,T} + 45$
140°C	$\theta = -73.e^{-0,026\,T} + 168$
130°C	$\theta = -115.e^{-0,026\,T} + 323$
120°C	$\theta = -225.e^{-0,026\,T} + 558$

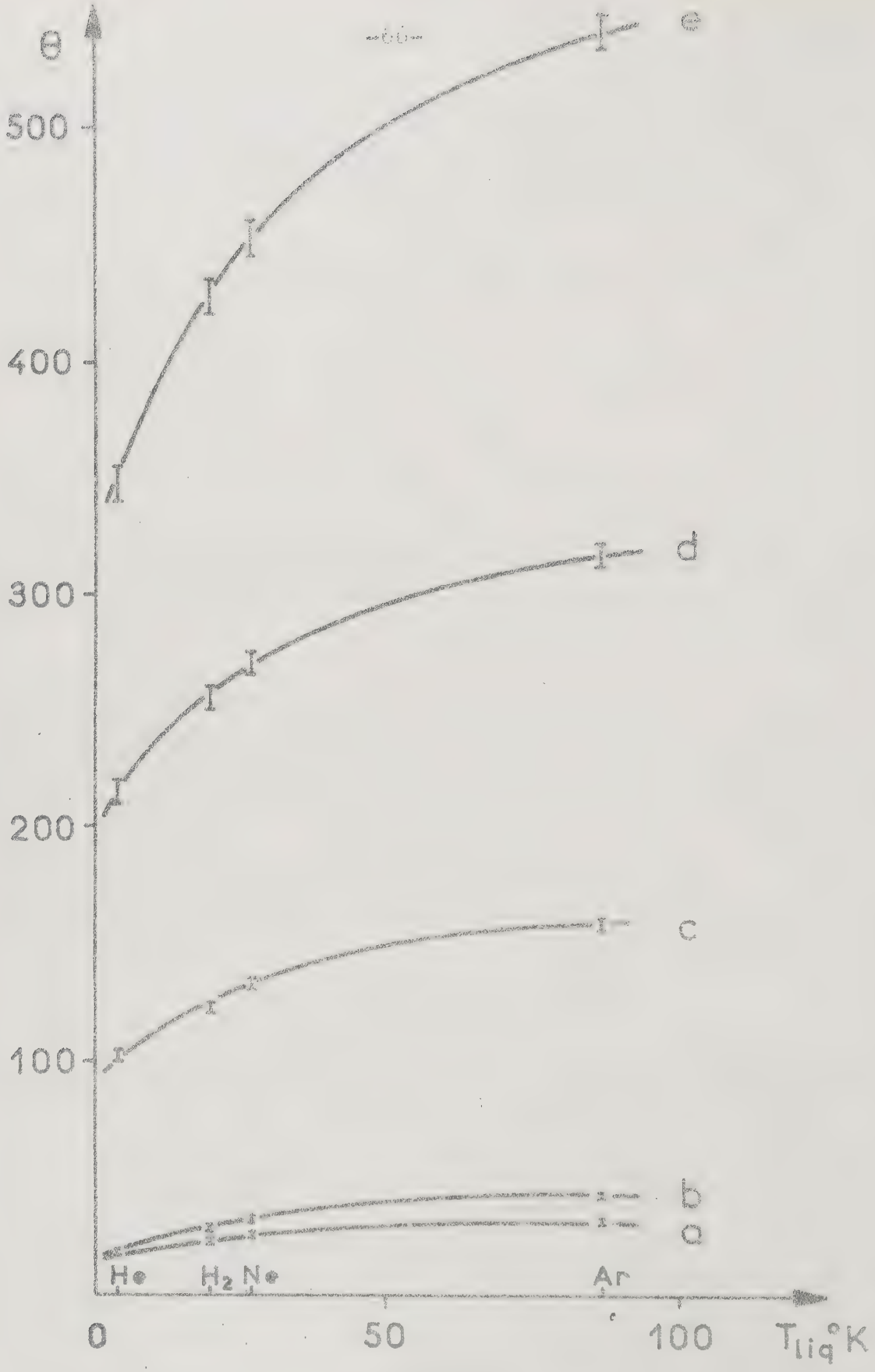


FIGURE 9

θ étant la durée de recuit en minutes et
T la température absolue de liquéfaction du gaz adsorbé.

On voit que, dans ces différentes équations, B est indépendant de la température de recuit, alors que A et C en sont fonction. Il ne nous a pas été possible de trouver une loi de variation simple reliant respectivement les valeurs A et C aux températures de recuit. L'équation générale de ces courbes sera donc

$$\theta = - A(t).e^{-0,026\ T} + C(t)$$

Comme dans le cas du zinc nous avons mis en évidence une texture de laminage, mais nous n'avons pu constater l'existence d'une orientation privilégiée de recristallisation. En effet, les diagrammes de rayons X, correspondant à des échantillons écrouis, montrent un renforcement de la raie (220), caractéristique d'une texture d'écrouissage; ceci est en accord avec la texture d'écrouissage généralement trouvée pour le cuivre. Par contre, les premiers points, dus à la présence de petits cristaux, apparaissent statistiquement au hasard sur les différentes raies. On ne peut donc conclure à l'existence d'une orientation de recristallisation privilégiée.

2) Le fer pur

Le même travail a été repris sur du fer titrant 99,998 % des Etablissements Johnson-Matthey. Les recuits ont été effectués dans un four à température stabilisée. L'étude a été faite pour une seule température de recuit, 370°C. Cette température a été déterminée, dans une étude préliminaire, pour correspondre à des durées de recuit moyennes d'environ deux heures. La température est stabilisée à mieux que 1° près. Les recuits sont effectués en présence des atmosphères gazeuses suivantes :

hélium, néon, argon et krypton, spectroscopiquement purs.

Les échantillons subissent le traitement préliminaire précédemment décrit. Le taux d'écrouissage est de 74 %. Les conditions de dégazage et de lavage sont les mêmes que pour le zinc et le cuivre. Nous résumons dans le tableau N° 10 les résultats relatifs au fer.

TABLEAU N° 10

Température de recuit °C	Durées de recuit en minutes en présence des atmosphères de				
	He	Ne	Ar	Kr	Précision
370	85	125	155	169	± 3

La figure 10 montre la courbe obtenue en portant les durées de recuit θ, correspondant à l'apparition de la première tache sur les anneaux de diffraction des films de rayons X, en fonction de la température absolue T de liquéfaction des gaz en présence.

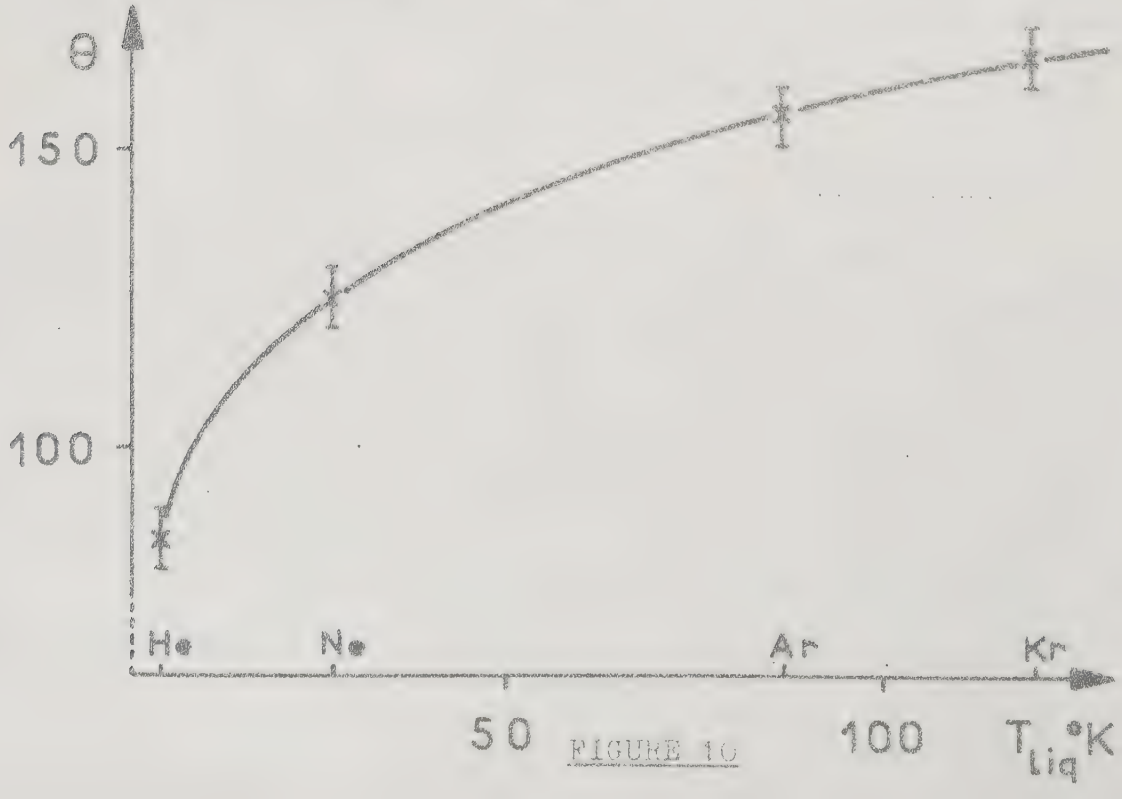


FIGURE 10

L'examen de cette courbe montre que la durée de recuit isotherme , nécessaire pour atteindre un degré de recristallisation donné, est une fonction croissante régulière de la température absolue de liquéfaction des gaz, donc du degré d'adsorption.

Cette courbe a la même allure générale que les courbes relatives au cuivre et au zinc. Son équation est :

$$\theta = - 98.e^{-0,025\ T} + 171$$

Elle vérifie donc l'équation générale trouvée.

Les diagrammes de rayons X laissent apparaître un renforcement très prononcé de la raie (211) pour le fer écroui, alors que la texture d'écrouissage habituellement constatée est (100). La figure 11 montre un cliché de rayons X correspondant à un échantillon de fer écroui. On distingue très nettement le renforcement sur l'anneau central (211). Par ailleurs, comme dans le cas du cuivre et du zinc, la recristallisation s'effectue au hasard, sans apparition d'une orientation de recristallisation privilégiée.

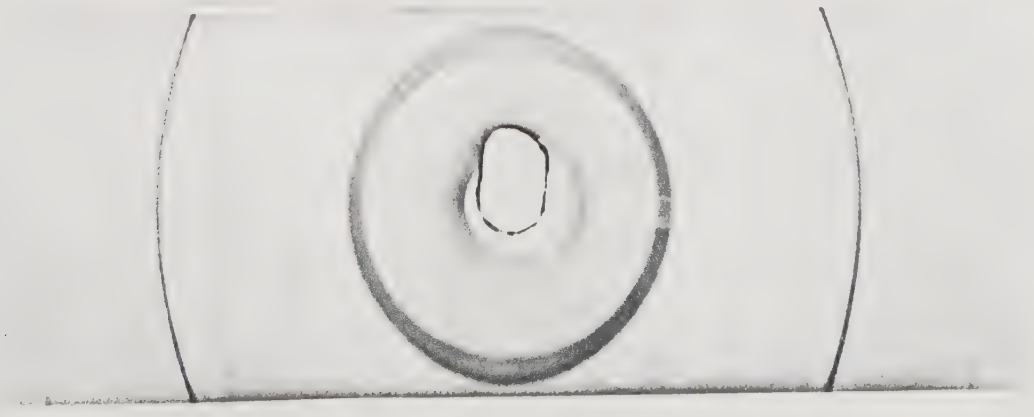


FIGURE 11

D) Etude comparative

Il ressort de l'ensemble des résultats exposés que l'influence de l'adsorption physique de gaz sur la recristallisation superficielle des métaux se traduit toujours par un effet retardateur. L'allure des différentes courbes obtenues est semblable et elles peuvent toutes se représenter par une équation du type

$$\theta = - A.e^{-B\,T} + C$$

θ étant la durée de recuit, T la température absolue de liquéfaction des gaz adsorbés et A, B et C des constantes pour un métal et une température de recuit donnés.

L'étude précédente faisait intervenir deux paramètres : le système cristallographique du métal et son degré de pureté. De ce fait, une étude comparative de l'ensemble de nos résultats s'impose, afin de montrer si l'ampleur du phénomène observé peut être affectée par l'un ou l'autre de ces paramètres.

Une telle comparaison peut s'opérer par l'étude des variations relatives de la durée de recuit nécessaire pour atteindre un état recristallisé donné.

1) Définition de la variation relative de durée de recuit

Pour chaque métal nous adoptons comme durées de référence les valeurs obtenues, aux différentes températures, pour les recuits sous atmosphère d'argon. La variation relative moyenne $\Delta\theta\%$, de durée de recuit par rapport à l'argon, est définie de la manière suivante :

$$\Delta\theta\ \% = \left| \frac{\theta_{Ar} - \theta_{gaz}}{\theta_{Ar}} \right| \times 100$$

2) Résultats

Les résultats relatifs aux trois métaux étudiés sont rassemblés dans le tableau N° 11.

TABLEAU N° 11

Température de recuit °C	Valeurs de $\Delta\theta$%/Ar en présence des atmosphères suivantes					Durée de recuit sous atmosphère d'hélium(min.)
	He	H_2	Ne	Kr	C_5H_{10}	
	Zinc - 99,1% - hexagonal compact					
80	63 ± 5	37 ± 6			26 ± 9	10 ± 1
74	33 ± 3	23 ± 3			10 ± 5	132,5 ± 2,5
65	38 ± 3	25 ± 3			17 ± 6	292,5 ± 7,5
56	34 ± 3	21 ± 3			16 ± 3	765 ± 15
	Cuivre - 99,999% - cubique faces centrées					
160	45 ± 5	26 ± 6	16 ± 6			17 ± 1
150	55 ± 4	33 ± 4	24 ± 4			19 ± 1
140	35 ± 3	22 ± 3	16 ± 3			102,5 ± 2,5
130	32 ± 3	19 ± 3	14 ± 3			215 ± 5
120	35 ± 3	20 ± 3	16 ± 3			347,5 ± 7,5
	Fer - 99,98% - cubique centré					
370	45 ± 5		19 ± 6	6 ± 6		85 ± 5

De l'examen de ce tableau on peut déduire les conclusions suivantes :

- Pour un même métal et pour un gaz donné, la variation relative de la durée de recuit est la même, aux erreurs expérimentales près, quelle que soit la température de recuit, si la durée de recuit est supérieure à environ 100 minutes.

- Par contre, cette variation relative paraît nettement plus importante pour les courtes durées de recuit, c'est-à-dire pour les températures de recuit élevées. Ce fait paraît être, à première vue, en désaccord avec les lois de l'adsorption.

- La comparaison des résultats relatifs au zinc et au cuivre, pour un gaz donné, montre une excellente concordance des variations moyennes, lorsque la durée de recuit est supérieure à 100 minutes environ, c'est-à-dire lorsque la température de recuit est relativement faible.

- Par contre, dans le cas des faibles durées de recuit, on constate une assez forte dispersion. Notons cependant que les recuits du zinc à 80°C et ceux du cuivre à 160°C ont été effectués dans des liquides à l'ébullition, avec une stabilisation de la température de l'ordre du degré, alors que pour les recuits du cuivre à 150°C (en thermostat), la stabilisation était réalisée à 0,2° près.

- Les résultats relatifs au fer se situent entre les valeurs de courte et de longue durée de recuit du zinc et du cuivre. Les degrés de pureté du fer (99,998%) et du cuivre (99,999%) étant très voisins, il faudrait admettre que la différence est due au système cristallographique. Etant donné qu'aucune différence n'a été constatée entre le zinc et le cuivre, une telle hypothèse paraît peu vraisemblable. Nous pensons pouvoir expliquer cette différence de la façon suivante: les recuits du fer sont effectués dans un four à 370°C, la durée de mise en température étant de l'ordre de 20 minutes, alors que pour les recuits du

cuivre elle n'était que de l'ordre de 5 minutes. De ce fait, les durées de recuit effectives du fer seraient abaissées, se rapprochant des courtes durées; par contre, les différences constatées entre les gaz restant les mêmes, les valeurs de $\triangle \theta$ % se trouveraient augmentées et se rapprocheraient donc de celles relatives aux courtes durées de recuit.

En conclusion, l'étude comparative des variations relatives de durée de recuit ne permet pas de mettre en évidence une différence de l'ampleur du phénomène observé en liaison avec le système cristallographique d'une part et le degré de pureté d'autre part.

E) Conclusions du Chapitre II

Les résultats obtenus dans cette étude nous permettent d'apporter les conclusions suivantes :

1) La durée de recuit isotherme, nécessaire pour provoquer un degré de recristallisation donné, est une fonction croissante régulière de la température absolue de liquéfaction des gaz en présence.

2) Quel que soit le métal considéré, l'ampleur de l'effet observé, pour un même gaz, aux différentes températures, est sensiblement constante, pour des durées de recuit supérieures à environ 100 minutes.

3) Paradoxalement, cette ampleur semble être nettement supérieure, lorsque les durées de recuit sont plus faibles, donc les températures de recuit plus élevées.

4) Le degré de pureté du métal ne paraît pas avoir d'influence.

5) Le système cristallin du métal ne semble pas avoir d'influence; les effets constatés sont du même ordre de grandeur pour un métal hexagonal compact, cubique faces centrées et cubique centré.

6) Si l'on porte les durées de recuit θ, nécessaires pour provoquer le début de la recristallisation, en fonction de la température absolue de liquéfaction des gaz T, les courbes obtenues sont toutes de la forme

$$\theta = -A.e^{-B\,T} + C$$

Pour un métal donné, B semble être indépendant de la température de recuit, alors que A et C en sont fonction.

7) Le chlorure d'éthyle, en présence de zinc, donne lieu à de la chimisorption: les résultats obtenus en présence de ce gaz ne se placent pas sur les courbes mentionnées plus haut.

L'ensemble de ces résultats met en relief le rôle perturbateur de l'adsorption physique des gaz sur les phénomènes de recristallisation superficielle.

CHAPITRE III

INFLUENCE DES GAZ ADSORBES SUR LA TEMPERATURE DE DEBUT DE RESTAURATION DE LA DURETE SUPERFICIELLE DU CUIVRE PUR

-=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-

Nous avons vu au chapitre précédent que l'influence de l'adsorption des gaz sur le début de la recristallisation des métaux est considérable. Cependant, le moyen d'investigation adopté, à savoir les rayons X, ne permettait de mettre en évidence qu'un phénomène global, intéressant la totalité de la profondeur de pénétration du rayonnement X. Bien qu'ayant choisi le rayonnement le moins pénétrant dont nous disposions, la profondeur explorée était de l'ordre de 10 microns.

Il était intéressant, a priori, de suivre l'évolution de l'influence des gaz adsorbés sur la recristallisation, en fonction de la profondeur. Une telle étude devrait permettre de mettre en relief directement le rôle joué par la surface. Notre choix s'est porté sur la restauration de la dureté.

Ainsi que nous l'avons vu au chapitre I, la dureté est différente selon que le métal est écroui ou recristallisé. Si l'on effectue des mesures de microdureté dans un domaine de charges donné, la diagonale de l'empreinte, donc sa profondeur, varie en fonction de la charge appliquée. Il est donc possible de comparer, par interpolation des valeurs obtenues expérimentalement, la dureté à profondeur d'empreinte donnée.

Cette étude a été effectuée sur du cuivre pur. Les raisons déterminant le choix de ce métal sont les suivantes :

- il est relativement facile d'obtenir le cuivre à l'état très pur (99,999 %);
- la température de recristallisation est suffisamment basse;
- la dureté est telle, qu'avec le microduromètre REICHERT, on peut explorer effectivement une zone allant de 0,7 à 5,7 microns de profondeur;
- la différence de dureté entre les états écroui et recristallisé est suffisamment importante;

- l'étude antérieure par rayons X pouvait donner des points de comparaison intéressants.

L'exposé des résultats expérimentaux sera précédé d'un bref aperçu sur les méthodes d'étude et l'appareillage.

A) Méthode d'étude et appareillage

1) La microdureté - Le microduromètre REICHERT

a) La microdureté - Ses lois

L'essai de dureté par pénétration s'étend sur une large gamme de charges. On distingue trois grandes catégories de mesures de dureté (89) :

Catégorie	Domaine de charges	Domaine usuel
la "microdureté"	1 à 200 g	3 à 100 g
la "dureté à charge réduite"	100-200g à 5-10 kg	200g à 1 kg
la "macrodureté"	supérieure à 10 kg	

Par définition la valeur de la dureté Vickers est donnée par le rapport de la charge P divisée par la surface totale S de l'empreinte

$$H = \frac{P}{S}$$

Le pénétrateur Vickers est une pyramide à base carrée en diamant, l'angle entre deux faces opposées de la pyramide étant de 136°. Si d est la diagonale de l'empreinte, sa surface S est donnée par :

$$S = \frac{d^2}{2 \cos 22°} = \frac{d^2}{1,854}$$

Pour les mesures de microdureté il est commode d'exprimer P en grammes et d en microns et la formule fondamentale devient :

$$H_m = 1854 \frac{P}{d^2} \quad kg/mm^2$$

Dans le domaine de la macrodureté, les valeurs de H ne dépendent pas de la charge et on peut écrire :

$$P = a.d^2$$

Cette relation est une forme mathématique exprimant la loi de KICK (90), selon laquelle les volumes de matière déplacés doivent être proportionnels au travail de déformation tant que ces volumes et les champs de tensions restent géométriquement semblables. Cette condition géométrique est en particulier satisfaite avec des pénétrateurs pyramidaux.

H. HANEMANN (91) constate que pour des charges inférieures à 100 g la loi de KICK n'est plus vérifiée, les grandeurs mesurées P et d obéissant à une loi empirique de la forme :

$$P = a.d^n$$

C'est la loi de la microdureté.

La formule fondamentale peut alors s'écrire :

$$H = C_1.d^{n-2} \qquad H = C_2.P^{\frac{n-2}{n}}$$

Pour les faibles charges, la dureté Vickers n'est pas constante, mais dépend de la charge. En particulier, si n est inférieur à 2. (cas le plus fréquent), la dureté augmente lorsque la charge diminue. D'après H. BUCKLE (loc.cit.) ceci serait dû à la formation de bourrelets. Les métaux n'étant pas compressibles, on doit admettre que la matière déplacée par le pénétrateur est surélevée par rapport au niveau initial, la dénivellation s'atténuant en fonction de la distance à l'empreinte. La Figure 12, due à BUCKLE, représente la section verticale à travers une empreinte (échelle des ordonnées = 20 x échelle des abscisses). Le tronçon de la pyramide surélevée (non compris la partie se trouvant sur l'empreinte) correspond à 90 % du volume déplacé, les bourrelets (hachurés) correspondant aux 10 % restants. Ce schéma montre qu'en fait on mesure une diagonale d qui est supérieure à la diagonale d_o, qui correspondrait à l'empreinte en l'absence de toute surélévation.

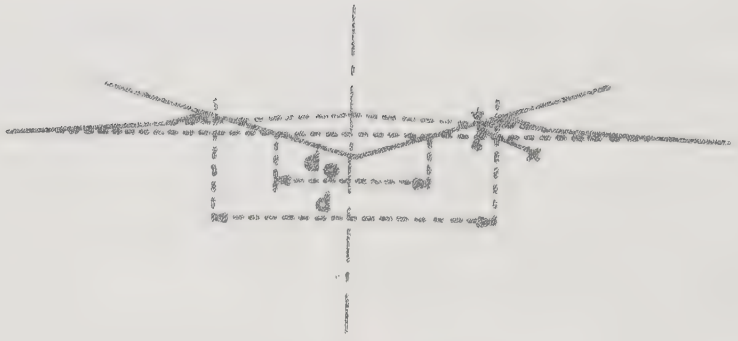


FIGURE 12

BUCKLE montre que les diagonales réduites d_o suivent approximativement la loi de KICK. Les diagonales d effectivement mesurées ne la suivent que si les valeurs $\Delta d = (d - d_o)$ sont proportionnelles aux grandeurs des empreintes, ce qui n'est pas le cas dans le domaine de la microdureté. Cela peut s'expliquer par le mécanisme même de la déformation: aux très faibles charges le glissement peut se propager presque librement le long des plans principaux; si l'écrouissage augmente, les dislocations finissent par être bloquées, ce qui réduit leur libre parcours moyen et un nombre croissant de plans réticulaires, se trouvant dans le voisinage de l'empreinte, participe à la déformation. Pour les charges très élevées, toutes les possibilités de glissement sont épuisées au voisinage de l'empreinte. C'est alors qu'il y a proportionnalité entre la hauteur du bourrelet et la grandeur de l'empreinte. Un écrouissage préalable des échantillons réduit le libre parcours des dislocations et, dès les faibles charges, on constate la proportionnalité entre hauteur de bourrelet et grandeur d'empreinte.

En pratique, pour déterminer les valeurs de microdureté, on effectue une série d'empreintes à charge croissante et on trace la courbe qui donne la variation de P en fonction de d , sous la forme :

$$\log P = f(\log d)$$

Généralement cette courbe peut être assimilée à une droite dont la pente donne la valeur de n. Dans ce qui suit, nous appellerons ces courbes les "droites log P/log d".

b) Influence de la texture sur la microdureté

La zone concernée par la pénétration du diamant ne se limite pas au seul volume déplacé. Chaque empreinte est obligatoirement entourée d'un domaine plus ou moins écroui, dont l'étendue est assez mal définie. Toutefois, on admet que la zone perturbée s'étend à au moins 10 fois la valeur de la profondeur de pénétration. L'influence de cette zone environnante va en diminuant rapidement en fonction de la distance à l'empreinte.

En outre, la déformation d'un cristal étant liée à certains plans de glissement, elle est en relation avec l'orientation cristalline des grains. La valeur mesurée de la dureté d'un métal monophasé polycristallin dépendra donc, non seulement de la charge appliquée, mais aussi de la dimension des grains.

La figure 13 montre la variation du diamètre d'empreinte d en fonction de la grosseur du grain D pour 4 charges P. Il ressort de ces courbes que, pour obtenir la valeur réelle de la dureté d'un grain à une charge donnée, le diamètre de l'empreinte doit être inférieur ou tout au plus égal à 0,8-0,9 fois le diamètre du grain.

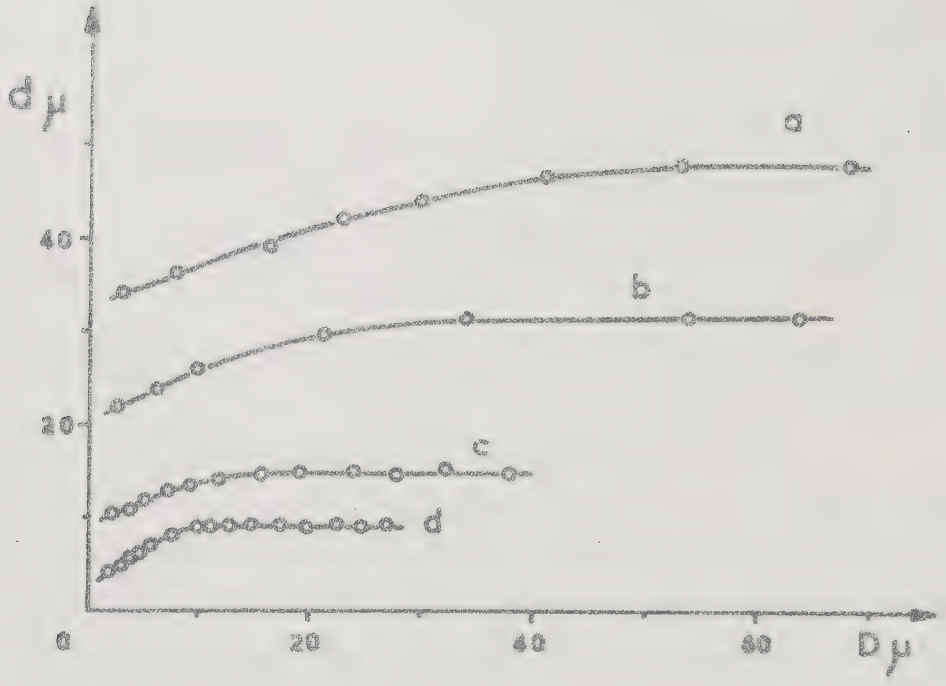


FIGURE 13

courbe a charge P = 130 g
b = 63,5 g
c = 13,6 g
d = 5,1 g

La figure 14 montre la structure micrographique et les empreintes obtenues à charge constante (13,6 g) sur un échantillon de cuivre, dont la grosseur de grain varie (G = 350). Ces deux figures sont dues à BUCKLE (loc.cit.)

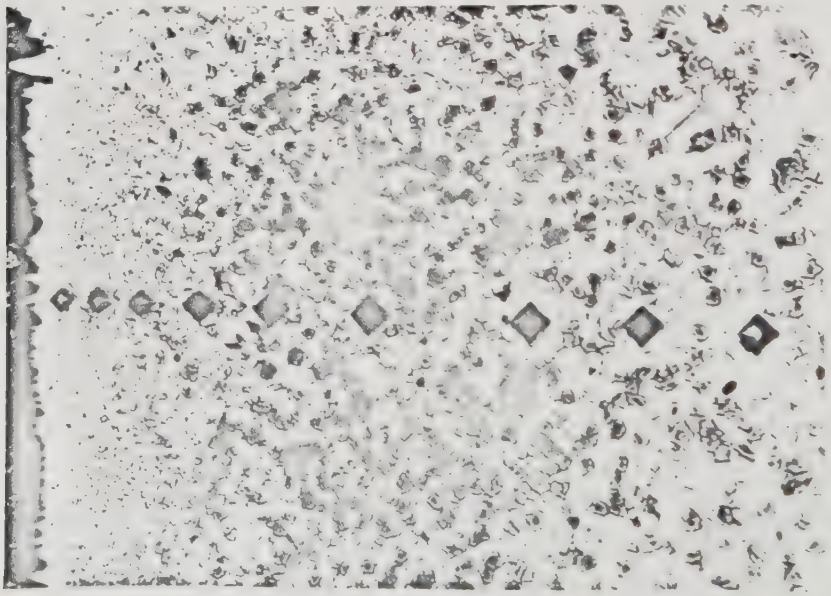


FIGURE 14

Examinons ce qui se produit, lorsqu'on effectue des empreintes sur un métal polycristallin, dans un très grand domaine de charges (rapport de 1/1000).

Aux très faibles charges, tant que le diamètre des empreintes reste inférieur au diamètre des grains, on mesure la dureté propre du grain. Cette dureté est constante, la droite log P/log d correspondante est une droite de pente n = 2. Aux très fortes charges, les empreintes intéressent un nombre très élevé de grains, l'échantillon se comporte comme quasi-homogène; la dureté est constante, mais plus élevée que celle mesurée sur le monocristal. La partie de la courbe log P/log d correspondante sera également une droite de pente n = 2, mais sensiblement décalée par rapport à la première. Pour les charges intermédiaires, la valeur de la dureté varie en fonction de la charge appliquée, l'exposant n n'étant plus constant ($n \neq 2$). Par conséquent, si on reporte les valeurs des mesures (P_i, d_i) dans un diagramme log P/log d, on obtiendra une courbe ayant l'allure schématique de celle de la figure 15 (cette courbe est également due à BUCKLE). La courbe en pointillés correspond à un échantillon à grains très fins.

On constate en outre que les écarts entre les deux droites limites sont d'autant plus importants, que le grain de l'échantillon est plus fin, la position des points de transition A et B étant également fonction de la grosseur des grains.

En pratique, il est extrêmement rare que les mesures soient effectuées dans un domaine de charges aussi étendu. Lorsque les charges appliquées vont de 3 à 100 g (domaine usuel de la microdureté), on se trouve en présence d'un tronçon de courbe assimilable à une droite. En outre, les grosseurs de grains habituelles sont telles que le point d'inflexion est compris dans le domaine de mesures.

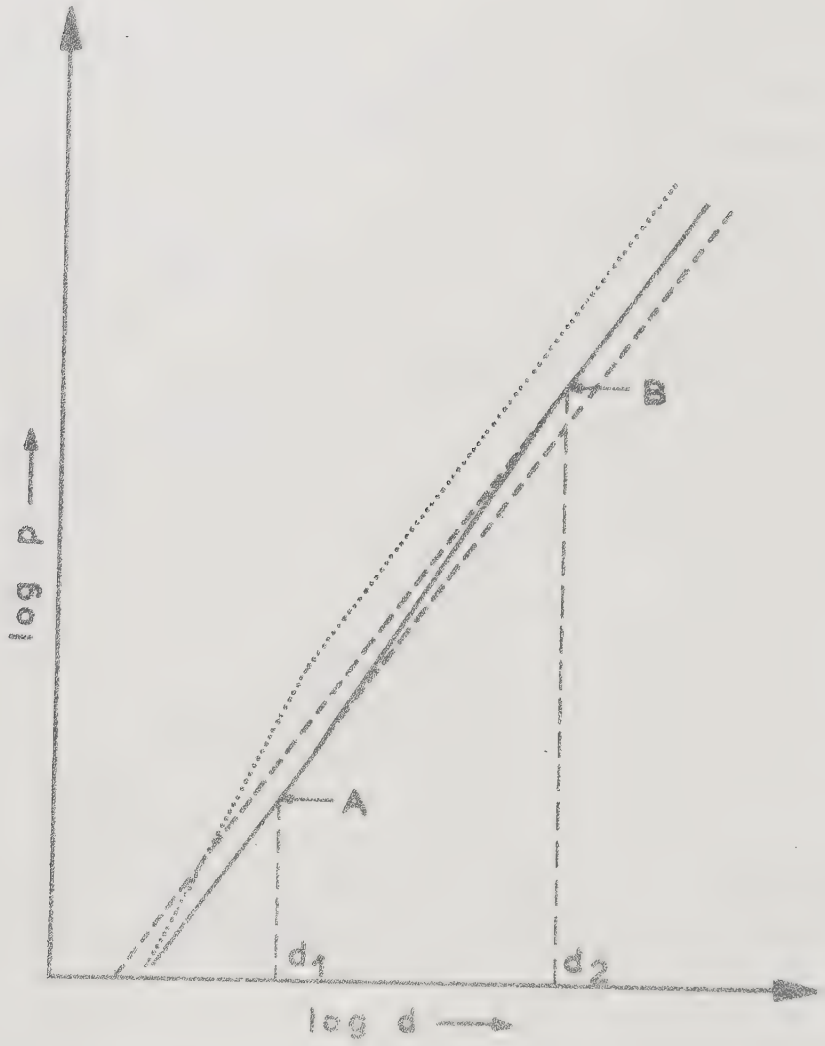


FIGURE 15

Ces "fausses droites" ont obligatoirement une pente n supérieure à celle des droites limites. Des valeurs de n supérieures à 2 sont obtenues, entre autres, pour des métaux fortement écrouis et, en général, pour des échantillons à grains très fins. Nous avons nous-même trouvé des valeurs de n légèrement supérieures à 2 pour les mesures effectuées sur les échantillons écrouis et sur ceux recuits à des températures nettement inférieures à la température de début de restauration de la dureté.

Notons que le polissage mécanique augmente notablement la dureté des métaux. Le tableau N° 12 donne un aperçu de l'augmentation de la dureté superficielle relative du cuivre et de la profondeur des zones écrouies par polissage mécanique (d'après H. BUCKLE (89)).

TABLEAU N° 12

Dureté à l'état poli électrolytiquement $kg.mm^{-2}$	Augmentation de la dureté par polissage mécanique $\triangle H$ %	Profondeur maximum de la zone écrouie(µ)	Auteurs
44	36	non déterminée	E.C.W.PERRYMAN (92)
49	90	80	P. WHITAKER (93)
63	35	80	K.H. LEISE (94)
49	68	70	H. BUCKLE (95)

c) Le microduromètre REICHERT

L'appareil est conçu pour être utilisé avec le microscope métallographique REICHERT. Les charges, allant de 1 à 100 g, sont contrôlées lors de la pénétration en observant, au travers de l'oculaire, une échelle micrométrique. Une courbe d'étalonnage, établie avec des charges connues, donne la relation entre la graduation de l'échelle micrométrique et la charge. Le diamant VICKERS est monté sur le sertissage de l'objectif d'observation et permet, par simple déplacement, de repérer la plage de l'échantillon, d'y effectuer l'empreinte, puis de la mesurer. La mesure elle-même s'effectue à l'aide d'un micromètre oculaire préalablement étalonné.

2) Les courbes de restauration de la dureté des métaux

Ainsi que nous l'avons vu au premier chapitre, en étudiant les propriétés des états écroui et recristallisé, la dureté est une des grandeurs physiques qui permet de suivre l'évolution de la recristallisation d'un métal écroui. La dureté n'est pas affectée par l'élimination des défauts ponctuels, mais peut l'être, dans les derniers stades de la restauration, par le réarrangement des dislocations et la formation des germes de recristallisation. De toutes façons, la chute de dureté la plus importante correspond à la période de la recristallisation.

Pour des taux d'écrouissage importants, la variation de la dureté est proportionnelle au pourcentage de métal recristallisé (59_I). L'allure schématique de la variation de la microdureté, en fonction de la température t des recuits isochrones ou de la durée θ des recuits isothermes, est donnée par les figures 16 a et b.

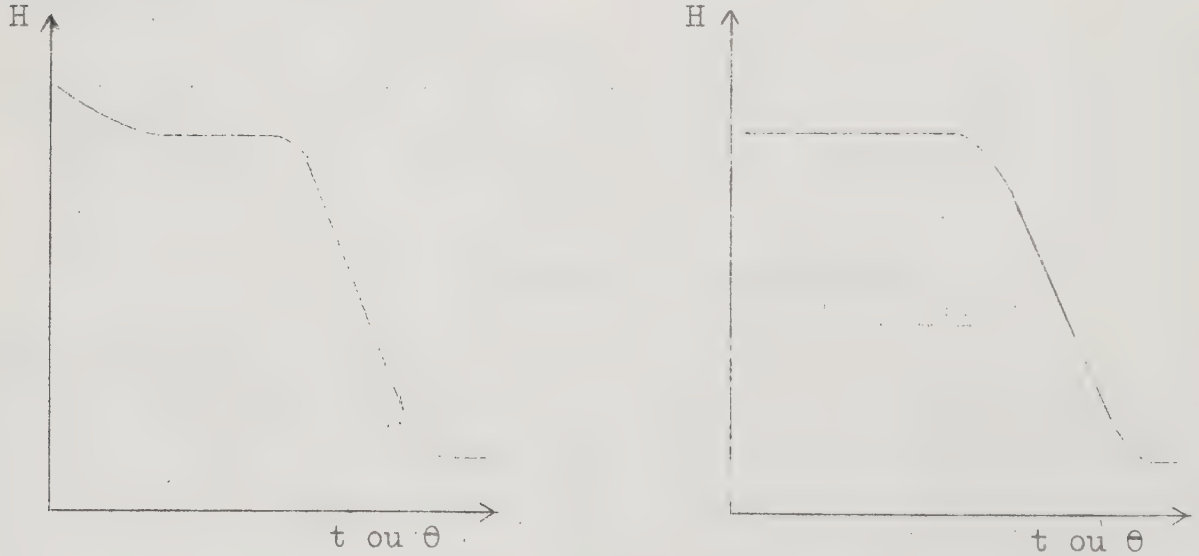


FIGURE 16

La figure 16a présente une faible variation de dureté correspondant à la restauration. La forte variation de dureté des deux figures correspond à la recristallisation. Dans nos

expériences, nous n'avons pu mettre en évidence que des courbes du type de la figure 16b.

3) Les recuits isochrones à différentes températures

Nous avons adopté la méthode des recuits isochrones pour étudier l'évolution de la dureté. Les durées de recuit ont été fixées arbitrairement à 2 heures, durées suffisamment grandes pour que les très faibles différences de durées de mise en température puissent être négligeables. Ces durées de mise en température ont été réduites au maximum. Comme lors des essais précédemment décrits, l'échantillon repose au fond du tube, afin que la chaleur soit transmise surtout par les parois du tube en verre. Les écarts de conductibilité calorifique entre les différents gaz utilisés n'interviennent de ce fait que pour une très faible part dans la durée de mise en température.

Le système de chauffage est celui antérieurement décrit pour les recuits du fer, à savoir, un four avec système de stabilisation.

Pratiquement, les recuits ont été effectués de la façon suivante :

- l'échantillon se trouve au fond d'un tube de verre, le tube étant surmonté d'un robinet à vide et le tout relié à une installation de vide permettant un dégazage à une pression de 10^{-5} Torr et la mise sous atmosphère contrôlée. Les conditions de dégazage sont celles décrites dans le premier chapitre. Le gaz est admis à une pression légèrement inférieure à la pression atmosphérique, de façon à avoir une pression de 760 mm de mercure à la température de recuit. Une fois le gaz admis, le tube laboratoire est isolé à l'aide du robinet à vide et l'ensemble tube + robinet est séparé de l'installation.

- la température du four est réglée à la valeur voulue, 2 heures avant le début du recuit, afin que la stabilisation puisse s'établir. La valeur de cette température est réglée approximativement au pyrectron, elle est mesurée avec précision au moment du recuit, à 1° près à l'aide d'un thermomètre se trouvant à l'intérieur du tube.

- pour effectuer le recuit, le tube est installé dans le four; la longueur de tube se trouvant à l'intérieur du four est rigoureusement la même lors des différents recuits. La durée de recuit est comptée à partir de l'instant où l'échantillon est introduit dans le four.

4) L'étude micrographique

L'étude micrographique a été effectuée sur les échantillons après les mesures de dureté. Les attaques ont été réalisées à l'aide d'un appareil de polissage et attaque électrolytiques du type "DISA-ELECTROPOL" de la maison STRUERS. Les échantillons attaqués sont examinés au microscope métallographique REICHERT.

B) Résultats expérimentaux

Le cuivre utilisé pour mener à bien cette étude a les mêmes caractéristiques que celui employé lors de l'étude précédente. Il a subi le traitement préliminaire décrit au chapitre II et son taux d'écrouissage est de 74 %. Les recuits sont effectués sous les atmosphères gazeuses contrôlées suivantes: hélium, hydrogène et argon, ainsi que sous un vide de 10^{-5} Torr. Les températures de recuit s'échelonnent de 120°C à environ 350°C; les durées de recuit sont de deux heures.

Sur l'échantillon recuit on effectue, au microduromètre REICHERT, une série d'empreintes sous différentes charges. La droite log P/log d est tracée, pour chaque échantillon, à partir des dimensions de ces empreintes. Cette droite permet de déterminer les valeurs de la microdureté aux différentes profondeurs envisagées. A partir de ces résultats on établit, pour chaque profondeur d'empreinte et pour chaque gaz, la courbe donnant la dureté en fonction de la température de recuit. Les températures de début de restauration de la dureté sont déterminées à partir de ces courbes. Si l'on porte ces températures de début de restauration de la dureté en fonction de la température absolue de liquéfaction du gaz adsorbé, la courbe obtenue met en relief l'influence des gaz adsorbés sur la recristallisation et l'importance décroissante du phénomène observé en fonction de la profondeur. Une étude roentgenographique et micrographique complète ce travail.

Nous allons examiner en détail les différentes étapes successives de cette étude.

1) Microduretés à différentes profondeurs

a) Les courbes log P/log d - Méthode de calcul

α) Les mesures

Les valeurs de P et d sont obtenues directement au microduromètre REICHERT. Les empreintes sont effectuées pour 17 va-

leurs différentes de la charge échelonnées entre 1,7g et 94g, de façon telle qu'en coordonnées logarithmiques ces valeurs soient à peu près régulièrement espacées.

Pour chaque charge on effectue de 5 à 8 empreintes, selon que le métal présente une texture homogène ou non. Les deux diagonales d'empreinte sont mesurées et on adopte comme valeur de d la moyenne géométrique des deux. Chaque diagonale d'empreinte est en outre mesurée trois fois et on considère dans les calculs ultérieurs la moyenne arithmétique. On peut donc admettre que l'erreur de mesure sur les diagonales est négligeable. Si la différence entre les valeurs des deux diagonales d'une même empreinte est trop grande (supérieure à 25 %), la mesure est rejetée. Cette façon de procéder s'est avérée indispensable, car les traces obtenues sont rarement des carrés parfaits. Ceci est à attribuer au fait qu'après le laminage l'échantillon n'est plus rigoureusement plan. Sa rectification est exclue, un polissage mécanique introduisant un écrouissage supplémentaire difficile à chiffrer et peu reproductible d'un échantillon à l'autre. Le polissage électrolytique ne présente pas cet inconvénient, mais l'électrolyte reste adsorbé à la surface, malgré de nombreux lavages, et réagit avec cette dernière lors du dégazage. Dans ces conditions on ne dispose plus d'une surface propre.

En définitive, les écarts constatés entre les différentes valeurs des diagonales, pour une même charge, proviennent surtout de l'erreur de mise en charge et de l'hétérogénéité de la texture de l'échantillon. Un nombre suffisamment grand d'empreintes rend compte de la dureté moyenne de l'échantillon. La mise en charge reste pratiquement la principale cause d'incertitude. Cette erreur sera d'autant plus importante que les charges sont plus faibles.

Les empreintes de microdureté effectuées sur des échantillons soit totalement écrouis, soit totalement recristallisés, donnent lieu à des droites logP/logd bien définies, les différents points étant régulièrement disposés sur ces droites. Les figures

17a, 17b et 17d représentent respectivement des droites logP/logd correspondant à une texture d'écrouissage (17a et 17b) et à une texture recristallisée (17d). Chacun des points figurant sur la courbe représente la moyenne d'au moins 5 empreintes; la dispersion est inférieure à la précision graphique. La figure 17a correspond à un échantillon de cuivre écroui, non recuit (pente n=2,08). La figure 17b correspond à un échantillon recuit pendant 2 heures à 160°C sous atmosphère d'hydrogène (pente n=2,00). La figure 17d correspond à un échantillon recuit pendant 2 heures à 321°C sous atmosphère d'argon (pente n=1,86).

Lorsque la texture n'est plus homogène, c'est-à-dire pendant la période de la restauration de la dureté, les valeurs des diagonales d'empreinte pour une même charge pourront présenter une dispersion notable. Ainsi que le montrera l'étude micrographique, il existe dans la texture de laminage des grains recristallisés. Le nombre de ces grains et leur taille va en augmentant avec le taux de restauration de la dureté. Il est normal de trouver, dans ces conditions, des valeurs de dureté correspondant à l'état écroui et d'autres correspondant à l'état recristallisé, avec une gamme de valeurs intermédiaires, si l'empreinte intéresse à la fois les deux types de textures. La figure 17c montre la dispersion des diagonales d'empreinte constatée pour un recuit sous atmosphère d'hélium, à 243°C, soit pour un taux de restauration de la dureté d'environ 50 %.

Il est évident qu'avec une telle courbe le tracé correct de la droite logP/logd n'est plus possible. Cependant, si l'on effectue un nombre élevé d'empreintes régulièrement réparties sur toute la surface de l'échantillon, les mesures des diagonales d'empreinte rendront compte de l'état d'avancement de la recristallisation. Pour exploiter ces résultats il faut faire appel au calcul statistique.

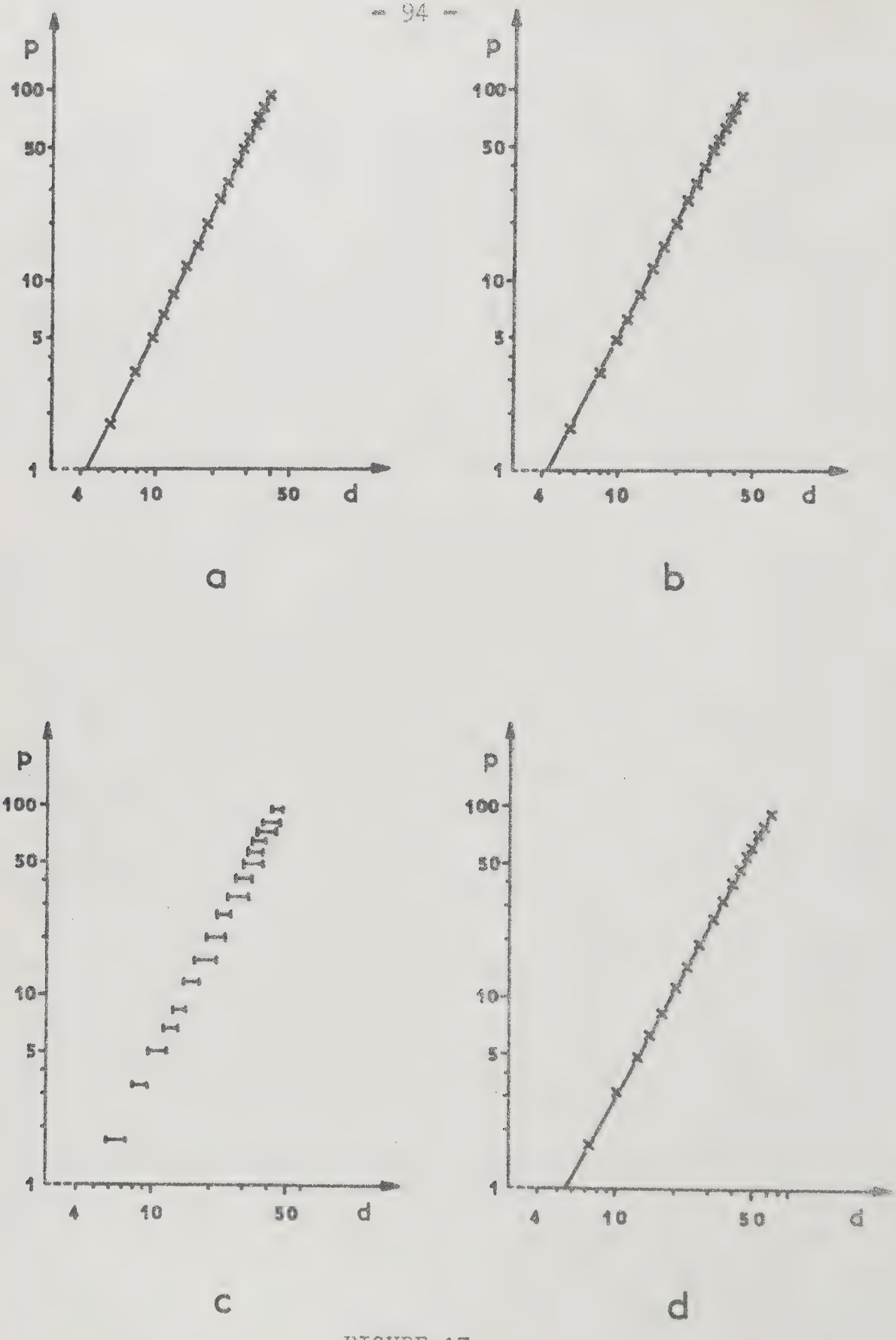


FIGURE 17

β) Méthode de calcul (96)

Si l'on considère une droite d'équation :

$$y = m\,x + c$$

et une série de N couples x_i, y_i, la pente m et l'ordonnée à l'origine c de cette droite sont données respectivement par les relations :

$$m = \frac{\sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{N}}{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}}$$

$$c = \frac{(\sum x_i)(\sum x_i y_i) - (\sum y_i)(\sum x_i^2)}{(\sum x_i)^2 - N\,(\sum x_i^2)}$$

Pour simplifier l'écriture des formules nous posons :

$$\overline{x} = \frac{\sum x_i}{N} \qquad \overline{y} = \frac{\sum y_i}{N} \qquad \overline{xy} = \frac{\sum x_i y_i}{N} \qquad \overline{x^2} = \frac{\sum x_i^2}{N} \qquad (\overline{x})^2 = \left(\frac{\sum x_i}{N}\right)^2$$

En outre, les écarts types σ_x par rapport à x et σ_y par rapport à y sont définis par les relations :

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \overline{x})^2}{N}} \qquad \sigma_y = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \overline{y})^2}{N}}$$

d'où

$$\sigma^2_x = \overline{x^2} - (\overline{x})^2 \qquad \sigma^2_y = \overline{y^2} - (\overline{y})^2$$

Les formules donnant m et c peuvent donc s'écrire :

$$m = \frac{\overline{xy} - (\bar{x})(\bar{y})}{\sigma_x^2}$$

$$c = \frac{(\bar{x})(\overline{xy}) - (\bar{y})(\overline{x^2})}{(\bar{x})^2 - (\overline{x^2})}$$

L'erreur type d'estimation S (standard error of estimate) est donnée par les relations :

$$S_x = \sigma_x \sqrt{1 - r^2} \qquad S_y = \sigma_y \sqrt{1 - r^2}$$

r étant le degré de corrélation défini comme suit :

$$r = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{N \sigma_x \sigma_y}$$

ou encore, avec l'écriture simplifiée

$$r = \frac{\overline{xy} - (\bar{x})(\bar{y})}{\sigma_x \sigma_y}$$

Si l'on adopte pour intervalle de confiance la valeur $\pm$ 0,67 S, les résultats correspondent à une probabilité statistique de 50%.

Pour $\pm$ 2 S, la probabilité statistique des résultats est de 95 %

Pour $\pm$ 3 S, elle est de 99,7 %.

Dans notre cas particulier envisagé, y = logP et x = logd.

Nous avons calculé, pour chaque échantillon, la valeur de m, d'après la méthode indiquée. Etant donné que $\bar{x}$ et $\bar{y}$ représentent un couple de points qui vérifient la droite, nous n'avons pas calculé c, mais procédé par différence.

$$y - \bar{y} = m (x - \bar{x})$$

Connaissant m, nous avons déterminé P pour les valeurs particulières suivantes de d : 5, 10, 15, 20, 25, 30 et 40 μ. La limite inférieure de 5 μ est dictée par les conditions expérimentales. En dessous de cette valeur, l'erreur de mise en charge devient trop importante.

La gamme des valeurs de d adoptée est située dans le domaine des droites logP/logd effectivement étudié.

Les couples de valeurs de P et d nous ont permis de déterminer ensuite la valeur de la microdureté pour les différentes diagonales d'empreinte envisagées. La profondeur de pénétration E du diamant étant reliée à la diagonale d de l'empreinte par la relation :

$$d \simeq 7 E$$

nous avons ainsi, pour chaque échantillon, la valeur de la microdureté aux différentes profondeurs suivantes : 0,71 - 1,43 - 2,14 - 2,85 - 3,57 - 4,29 et 5,71 μ.

Ces calculs ont été effectués pour tous les échantillons, même si la droite logP/logd correspondante était bien définie. La figure 17 montre que la dispersion expérimentale des valeurs de d est inférieure à la précision graphique pour les textures homogènes. Le calcul permet, de ce fait, d'obtenir une précision meilleure sur les valeurs de la microdureté. Pour des textures homogènes l'intervalle de confiance des valeurs de la microdureté est de $\pm$ 3 $kg.mm^{-2}$, correspondant à une probabilité statistique de 95 %. Dans la zone de restauration de la dureté cet intervalle de confiance est apparemment beaucoup plus élevé et devient maximum lorsque le taux de recristallisation est d'environ 50 %. Ceci est à attribuer à l'hétérogénéité de la texture. Mais,du fait que nous avons effectué un grand nombre de mesures régulièrement réparties sur toute la surface

de l'échantillon, nous pouvons admettre que l'intervalle de confiance réel est du même ordre de grandeur ou peu supérieur à celui correspondant à une texture homogène.

b) Les courbes de restauration de la dureté à différentes profondeurs

Connaissant les valeurs de la microdureté, aux différentes profondeurs envisagées, pour chaque échantillon recuit à une température donnée et sous une atmosphère gazeuse déterminée, nous pouvons tracer les courbes de restauration de la dureté pour chaque gaz et pour chaque profondeur. Ainsi que l'a montré la figure 16, ces courbes se présentent de la façon suivante : deux paliers horizontaux, correspondant respectivement aux états écroui et recristallisé, sont reliés par une droite qui correspond à la restauration de la dureté. Les figures 18, 19 et 20 montrent les courbes de restauration de la microdureté H_m en fonction de la température de recuit t°C, pour des essais effectués sous atmosphères d'hélium, d'hydrogène et d'argon. Le cas du vide fera l'objet d'une étude séparée.

Les courbes de restauration de la dureté (courbes N° 1 à 7) correspondent aux profondeurs de pénétration suivantes :

Courbe N° 1 :	profondeur de pénétration	p = 0,71 μ
N° 2 :	" "	p = 1,43 μ
N° 3 :	" "	p = 2,14 μ
N° 4 :	" "	p = 2,85 μ
N° 5 :	" "	p = 3,57 μ
N° 6 :	" "	p = 4,29 μ
N° 7 :	" "	p = 5,71 μ

La courbe N° 8 donne, pour chaque gaz, la variation de la température de début de restauration de la dureté (t°C) en fonction de la profondeur de pénétration p (en microns).

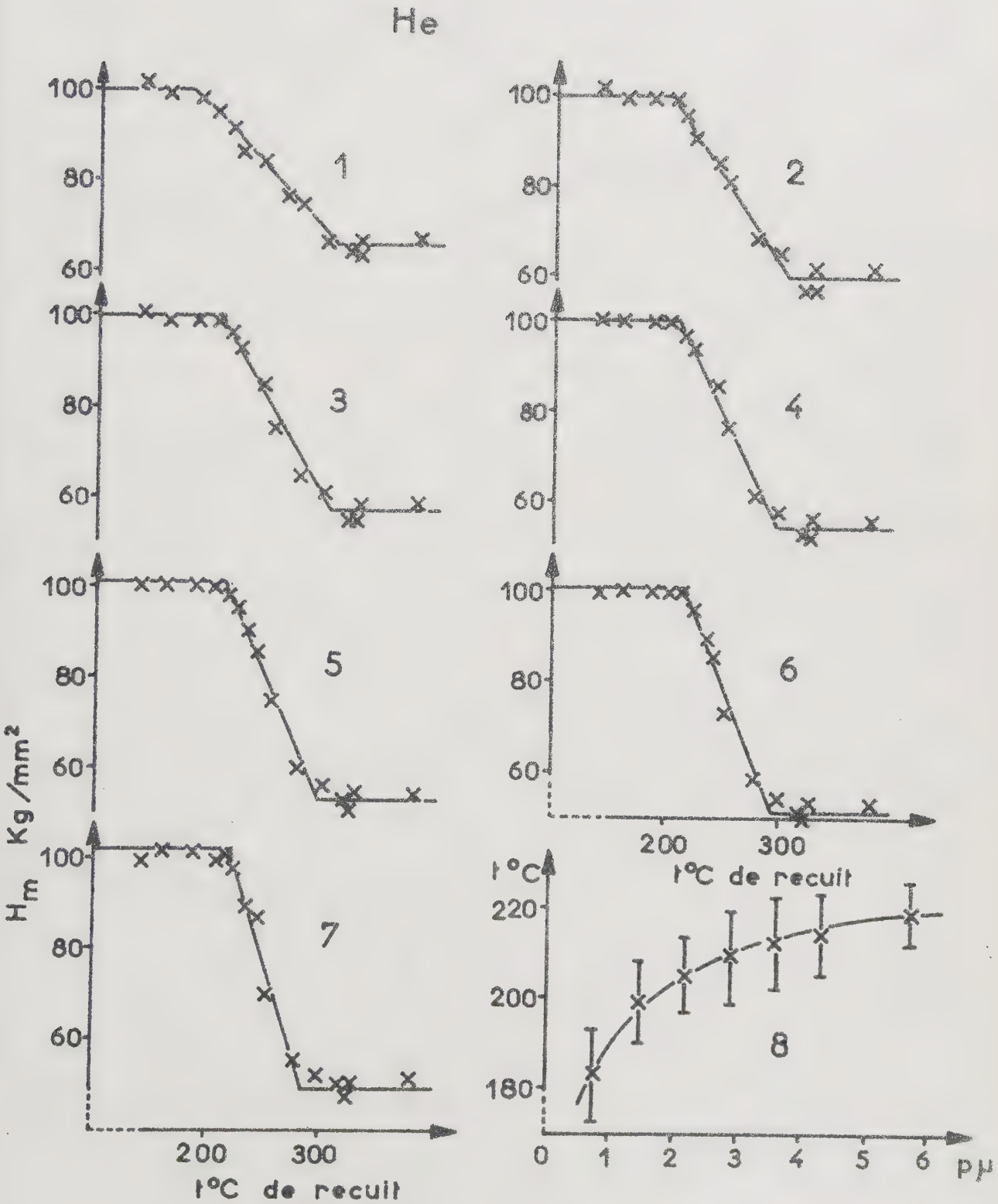

He
100
80
60
1
2
3
4
5
6
7
8
H_m Kg/mm²
200
300
t°C de recuit
t°C
220
200
180
0
1
2
3
4
5
6
pμ

FIGURE 18

H_2

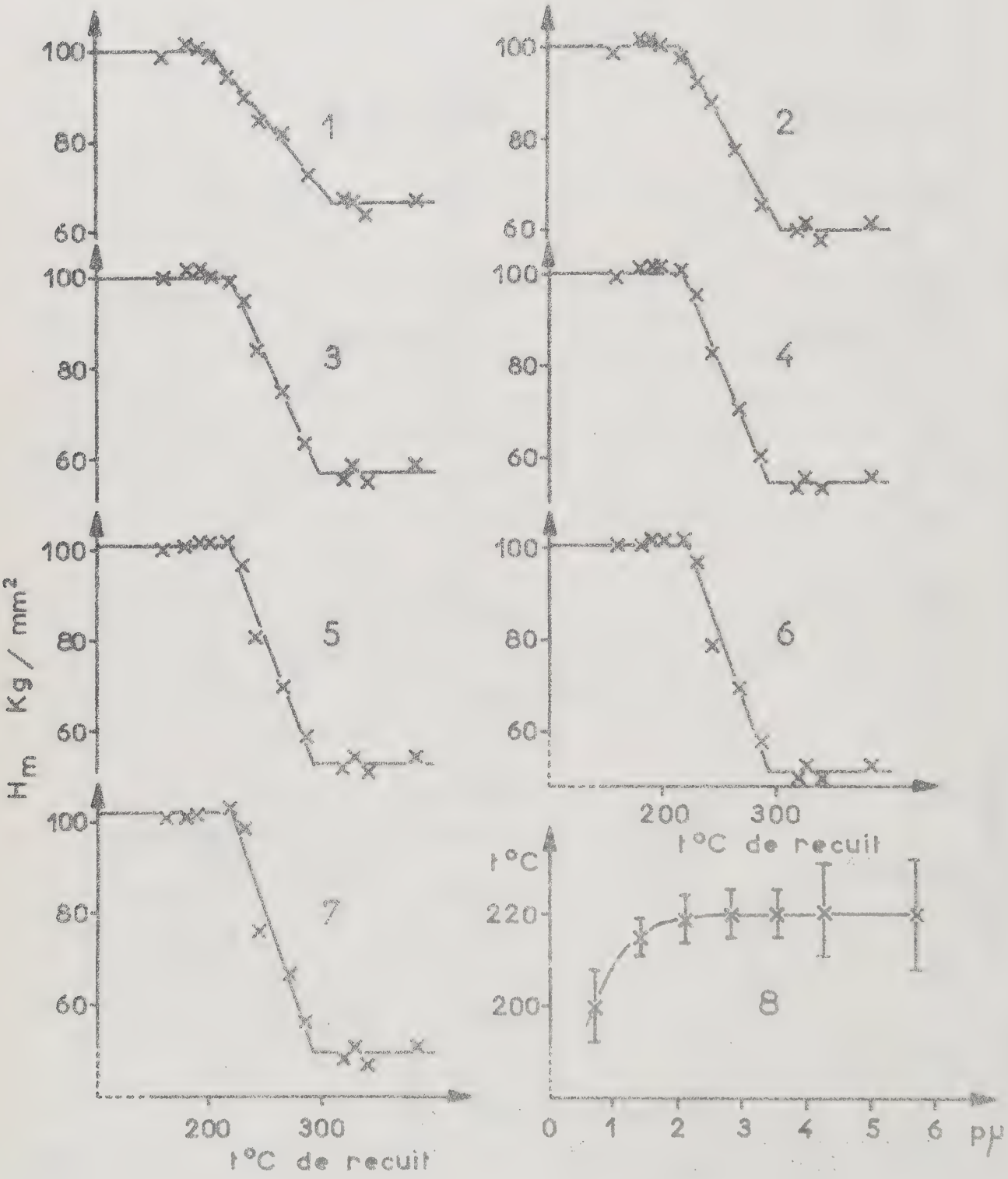

100
80
60
1
2
3
4
5
6
7
8
H_m Kg / mm²
200
300
t°C de recuit
t°C
220
200
0
1
2
3
4
5
6
pH

FIGURE 19

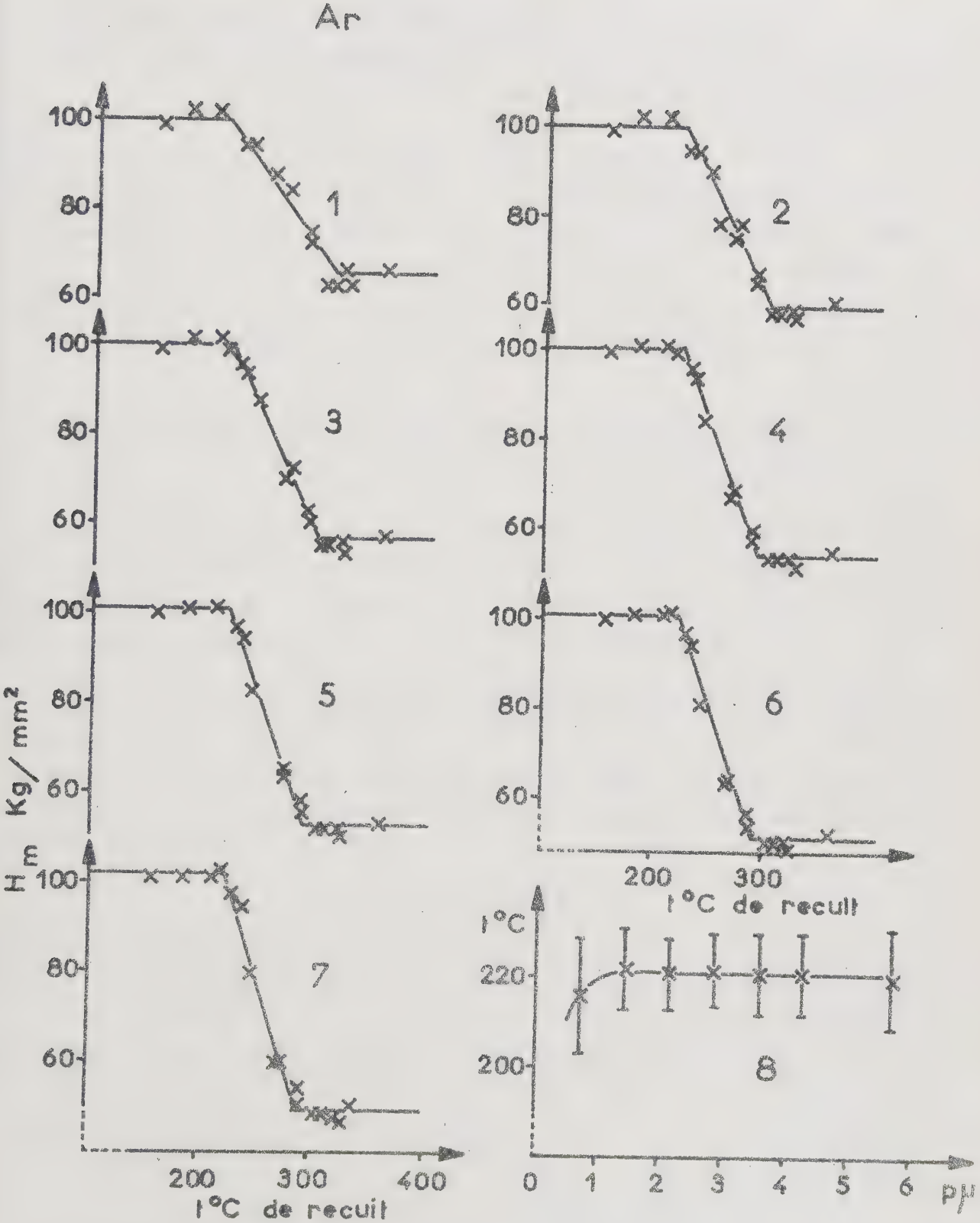

Ar
100
80
60
1
2
3
4
5
6
7
8
H Kg/mm²
200
300
400
t°C de recuit
t°C
220
200
0
1
2
3
4
5
6
p%

FIGURE 20

Nous définissons arbitrairement les températures de début et de fin de restauration de la dureté comme étant les abscisses des points d'intersection de ces droites.

Notons cependant que N.N. MYULLER et L.I. SOTNIKOVA (97), en étudiant la restauration de la microdureté du cuivre, adoptent comme température de début de recristallisation la température à laquelle la microdureté est inférieure de 10 % à celle de l'état écroui. Ces auteurs constatent que cette température est de 10 à 20° supérieure à celle qui résulte d'une étude par les rayons X.

Détermination des températures de début et de fin de restauration de la dureté :

Nous avons adopté pour toutes les courbes de restauration de la dureté, à une profondeur d'empreinte donnée, la même ordonnée du palier horizontal initial. Cette ordonnée résulte de l'ensemble des mesures effectuées sur des échantillons présentant une texture d'écrouissage. Le deuxième palier horizontal a été déterminé de la même façon à l'aide d'échantillons recristallisés.

Le tableau N° 13 résume les valeurs des ordonnées (H_m) des deux paliers aux différentes profondeurs envisagées.

TABLEAU N° 13

Profondeur μ	0,71	1,43	2,14	2,86	3,57	4,29	5,71
H_m kg/mm^2 état écroui	100	100	100	100,5	101	101	102
H_m kg/mm^2 état recristallisé	66	60	57	54,5	53	51,5	49,5

La droite correspondant à la zone de restauration de la dureté a été calculée. Les températures de début et de fin de restaura-

tion de la dureté sont déterminées par le calcul; les intervalles de confiance sont donnés pour une probabilité statistique de 95 %.

Il résulte des courbes N° 8 des figures 18, 19 et 20 que

- la température de début de restauration de la dureté varie en fonction de la distance à la surface, jusqu'à une certaine profondeur;
- elle est d'autant plus élevée que l'on se place à une profondeur plus grande;
- la profondeur jusqu'à laquelle se répercute l'effet est d'autant plus importante que le gaz est moins fortement adsorbé (effet maximum pour les recuits effectués sous atmosphère d'hélium). Pour des recuits effectués sous atmosphère d'argon, seule la température de début de restauration correspondant à 0,71 μ de profondeur est plus basse et l'écart constaté n'est plus significatif.

En outre, il semble exister une température limite de début de restauration de la dureté: cette température serait de l'ordre de 220°C. Elle est à peine atteinte à 5,71 μ de profondeur pour les recuits effectués sous atmosphère d'hélium, pour les recuits sous hydrogène elle est atteinte dès la profondeur de 2,14 μ. Pour les recuits sous argon, on constate un palier à 220°C à partir d'une profondeur de 1,43 μ.

Tenant compte de ces observations, il était intéressant d'effectuer des recuits sous vide et d'étudier les courbes de restauration de la dureté correspondantes.

c) Cas particulier du vide

Une étude sous vide ne pouvait s'effectuer dans les conditions précédemment décrites. Lors des essais sous atmosphère gazeuse contrôlée l'échantillon, isolé de l'enceinte à vide,

était porté dans un four à température stabilisée. Ce mode de recuit n'est plus utilisable sous vide. En effet, lors du chauffage, on pouvait craindre, indépendamment de toute microfuite, un dégazage des parois de verre entraînant une augmentation de la pression dans le tube de recuit. Il fallait en conséquence laisser le tube en communication avec le groupe de pompage pendant le recuit. En outre, la durée de mise en température est facilement doublée sous vide.

Compte tenu de ces considérations, nous avons procédé de la façon suivante: l'échantillon est introduit dans l'installation, mais se trouve hors du tube de recuit. Il repose sur un support ferromagnétique. Le dégazage est effectué pendant 5 heures sous un vide de 10^{-5} Torr. Une heure avant le début du recuit, le four à température stabilisée est amené autour du tube de recuit. Ce tube a été choisi suffisamment long pour éviter un échauffement de l'échantillon placé au-dessus. Au moment du début du recuit, l'échantillon et son support ferromagnétique sont basculés dans le tube de recuit, à l'aide d'un aimant. Dans ces conditions la mise en température est très rapide. Cette manière de procéder, du fait de la mise en température plus brutale, laisse prévoir une cinétique de restauration de la dureté différente de celle observée lors des essais précédents. Aussi, pour avoir un point de comparaison commun aux deux séries d'essais, avons nous refait une série de recuits sous hydrogène, dans les mêmes conditions que sous vide.

Les courbes de restauration de la dureté en fonction de la température de recuit sous vide et sous hydrogène sont données par les figures 21 et 22. Ces courbes sont établies de la même façon que les précédentes. Les courbes de restauration de la dureté (courbes 1 à 7) correspondent dans l'ordre aux profondeurs de pénétration suivantes: 0,71 - 1,43 - 2,14 - 2,85 - 3,57 - 4,29 et 5,71 μ. La courbe N° 8 donne la variation de la température de début de restauration de la dureté en fonction de la profondeur de pénétration p.

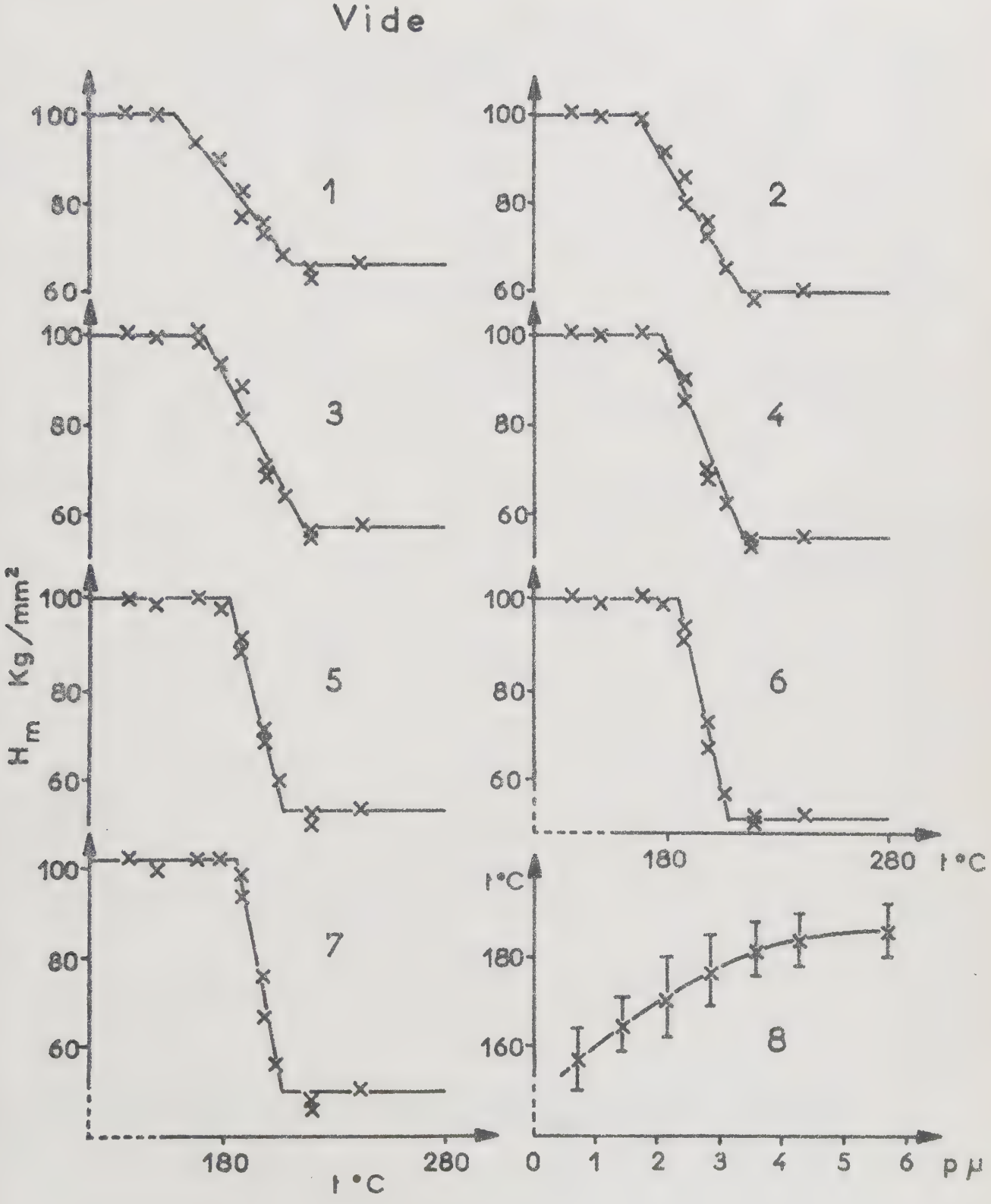


FIGURE 21

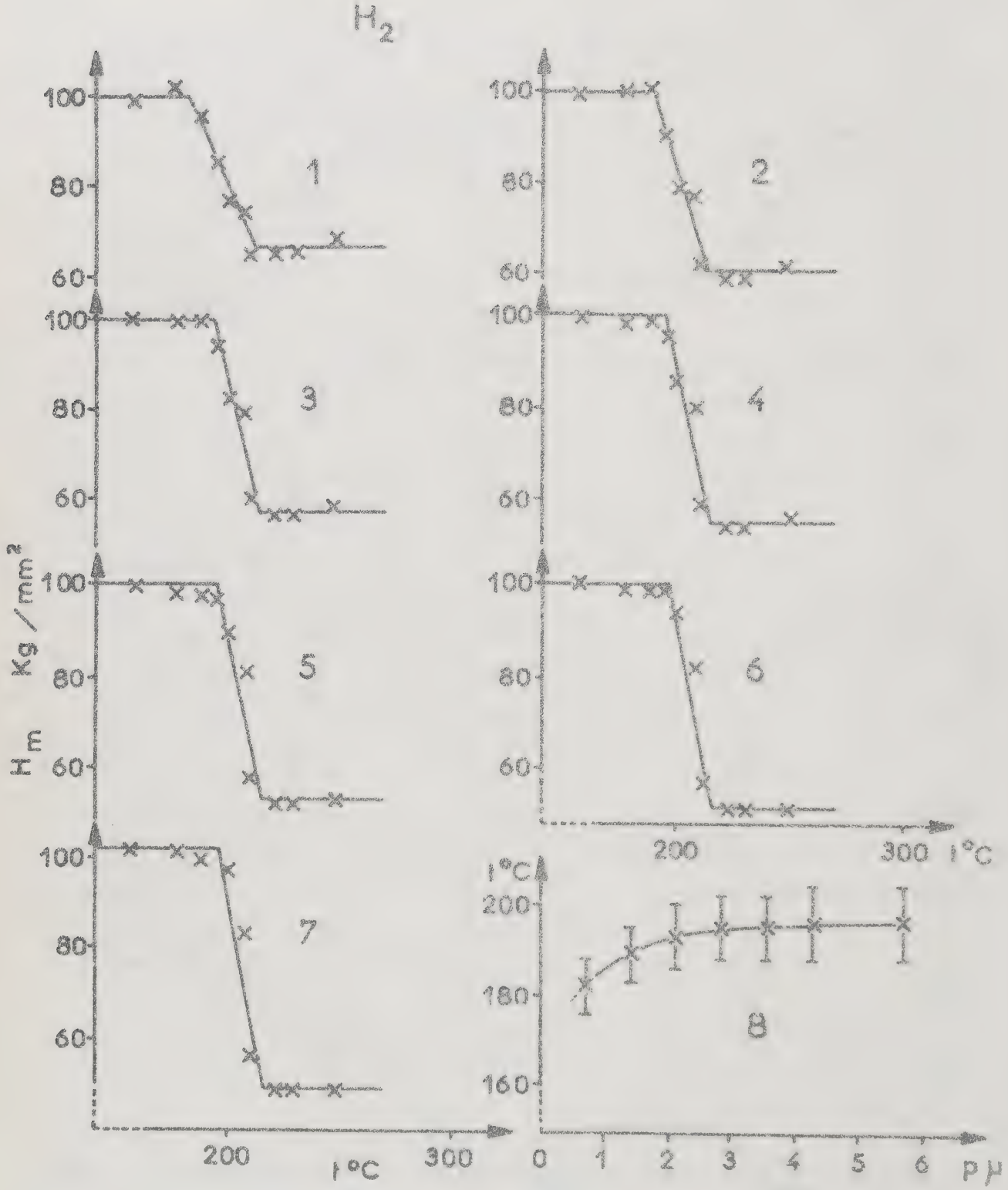


FIGURE 22

Il ressort immédiatement de l'examen de ces courbes que la zone de température correspondant à la restauration de la dureté est nettement plus étroite (échelle des abscisses double de celle des figures 18 à 20), c'est-à-dire que la vitesse de restauration de la dureté est plus grande. Les températures de début de restauration de la dureté sont plus basses sous vide que sous atmosphère d'hydrogène, à profondeur de pénétration égale; cependant, elles augmentent également en fonction de la profondeur de pénétration. La température limite est atteinte pour l'hydrogène dès 2,14 μ de profondeur, par contre pour les essais effectués sous vide, cette température n'est pas atteinte à la profondeur de 5,71 μ.

Une comparaison des courbes correspondant aux deux types de recuits sous atmosphère d'hydrogène montre que, dans le cas d'une montée en température brutale, la température de début de restauration est abaissée en général, y compris la température limite de restauration. Mais, la profondeur à laquelle cette température limite est atteinte est la même dans les deux cas.

Signalons, pour terminer cet examen des courbes de restauration de la dureté, que nous n'avons jamais mis en évidence une variation de la dureté conformément à la courbe de la figure 16a. Aucune variation de dureté systématique et significative entre les mesures faites sur des échantillons écrouis non recuits et ceux recuits à des températures inférieures à la température de début de restauration de la dureté n'a été constatée. Plusieurs explications sont possibles :

- la variation de dureté, lorsqu'on la constate, est relativement faible et peut être masquée par les erreurs de mesure;

- il est possible que cette variation se situe à des températures inférieures à la température ambiante; en effet, le cuivre étant très pur, la restauration peut avoir lieu à des températures relativement basses. Or, nous avons écroui ce métal à la température ambiante. Il est donc possible que la

restauration ait eu lieu en cours d'écrouissage ou entre la fin de l'écrouissage et le moment où les essais de microdureté sont effectués sur l'échantillon écroui;

- la méthode par recuits isochrones peut être trop peu sensible pour mettre en évidence le phénomène qui est généralement constaté pour des recuits isothermes.

2) Influence des gaz adsorbés sur la restauration de la dureté superficielle (98)

En étudiant les courbes de restauration de la dureté nous avons montré que la température de début de restauration de la dureté varie en fonction de la profondeur de pénétration et que l'importance de cette variation dépend de la nature du gaz en présence lors du recuit. Nous avons vu que les résultats relatifs à des recuits sous vide ne sont pas directement comparables à ceux obtenus dans la première série étudiée, les conditions de mise en température étant nettement différentes. Pour obtenir une valeur de la température de début de restauration de la dureté sous vide, comparable aux valeurs de la première série, nous passons par l'intermédiaire des résultats relatifs aux recuits sous hydrogène, résultats communs aux deux séries de mesures. Nous admettons que l'abaissement relatif $\Delta t\%$ est, en première approximation, le même.

$$\Delta t\% = \frac{(t_{H_2} - t_{Vide})\ 100}{t_{H_2}}$$

t étant la température de début de restauration de la dureté.

Le tableau N° 14 résume, aux différentes profondeurs de pénétration, les résultats relatifs aux recuits sous vide et sous atmosphère d'hydrogène. La dernière ligne de ce tableau donne l'abaissement relatif de la température de début de restauration de la dureté sous vide par rapport à l'hydrogène ($\Delta t\%$).

TABLEAU N° 14

Profondeur μ	0,71	1,43	2,14	2,86	3,57	4,29	5,71
Vide	157 ± 7	165 ± 6	171 ± 9	177 ± 8	182 ± 6	184 ± 6	186 ± 6
Hydrogène	182 ± 6	189 ± 6	193 ± 7	195 ± 7	195 ± 7	196 ± 8	196 ± 8
△ t%	13,7	12,7	11,4	9,2	6,7	6,1	5,1

Dans le tableau N° 15 sont rassemblées les valeurs des températures de début de restauration de la dureté relatives aux recuits sous vide (calculées en première approximation à partir des valeurs de △ t% du tableau N° 14) ainsi que celles relatives à des recuits sous atmosphère d'hélium, d'hydrogène et d'argon, pour les différentes profondeurs envisagées.

TABLEAU N° 15

Profondeur μ	0,71	1,43	2,14	2,86	3,57	4,29	5,71
Vide	173 ± 7	188 ± 6	194 ± 9	200 ± 8	205 ± 6	207 ± 6	209 ± 6
Hélium	183 ±10	199 ± 9	205 ± 8	209 ±10	212 ±10	214 ± 9	219 ± 7
Hydrogène	200 ± 8	215 ± 4	219 ± 5	220 ± 5	220 ± 9	221 ±10	220 ±12
Argon	216 ±13	222 ± 9	221 ± 8	222 ± 8	221 ± 9	221 ± 9	220 ±11

Il pouvait être intéressant de comparer également les températures de fin de restauration de la dureté. Le tableau N° 16

résume ces valeurs aux différentes profondeurs. Les valeurs relatives aux recuits sous vide sont déterminées comme précédemment.

TABLEAU N° 16

Profondeur μ	0,71	1,43	2,14	2,86	3,57	4,29	5,71
Vide	309 ± 7	302 ± 6	301 ± 9	294 ± 8	285 ± 6	284 ± 6	283 ± 6
Hélium	307 ±10	304 ± 9	302 ± 8	298 ±10	295 ±10	293 ± 9	283 ± 7
Hydrogène	310 ± 8	302 ± 4	298 ± 5	295 ± 5	294 ± 9	293 ±10	291 ±12
Argon	310 ±13	300 ± 9	298 ± 8	292 ± 8	290 ± 9	289 ± 9	287 ±11
Valeur moyenne	309 ±10	302 ± 7	300 ± 8	295 ± 8	290 ± 8	290 ± 9	286 ± 9

Dans les trois tableaux les intervalles de confiance correspondent à une probabilité statistique des résultats de 95 %.

En examinant ces tableaux on constate qu'il existe, à profondeur de pénétration constante, une évolution systématique de la température de début de restauration de la dureté depuis le vide jusqu'à l'argon. L'importance de cette évolution diminue si la profondeur de pénétration augmente. Par contre, il ne semble exister aucune variation significative, à profondeur de pénétration constante, de la température de fin de restauration de la dureté en fonction des différents gaz. Seule une évolution de cette température en fonction de la profondeur peut être mise en évidence, cette évolution étant sensiblement la même pour les différents gaz. D'après nos résultats, l'adsorption des gaz ne semble influencer que le début de la restauration de la dureté.

Si nous portons les températures t°C de début de restauration de la dureté en fonction des températures absolues T°K de liquéfaction des gaz en présence lors des recuits, les courbes obtenues mettent en relief l'importance de l'adsorption aux différentes profondeurs de pénétration. Ces courbes sont représentées sur la figure 23.

Les différentes courbes correspondent aux profondeurs de pénétration suivantes :

courbe a : profondeur de pénétration p = 0,71 μ
b : ..... p = 1,43 μ
c : ..... p = 2,14 μ
d : ..... p = 2,86 μ
e : ..... p = 3,57 μ
f : ..... p = 4,29 μ
g : ..... p = 5,71 μ

L'examen de ces courbes montre que :

- la température de début de restauration de la dureté est une fonction croissante régulière de la température absolue de liquéfaction des gaz, donc du degré d'adsorption;
- les écarts de température constatés entre le vide et l'argon diminuent en fonction de la profondeur de pénétration. Cette dernière observation met en relief le rôle joué par la surface.

On constate en outre que ces courbes tendent vers une valeur limite de température de début de restauration de la dureté, valeur qui est de l'ordre de 220°C. Notons cependant que cette valeur limite n'est encore atteinte pour aucun des gaz utilisés à la profondeur de 0,71 μ. A 1,43 μ de profondeur la valeur limite est atteinte pour les recuits effectués sous argon;

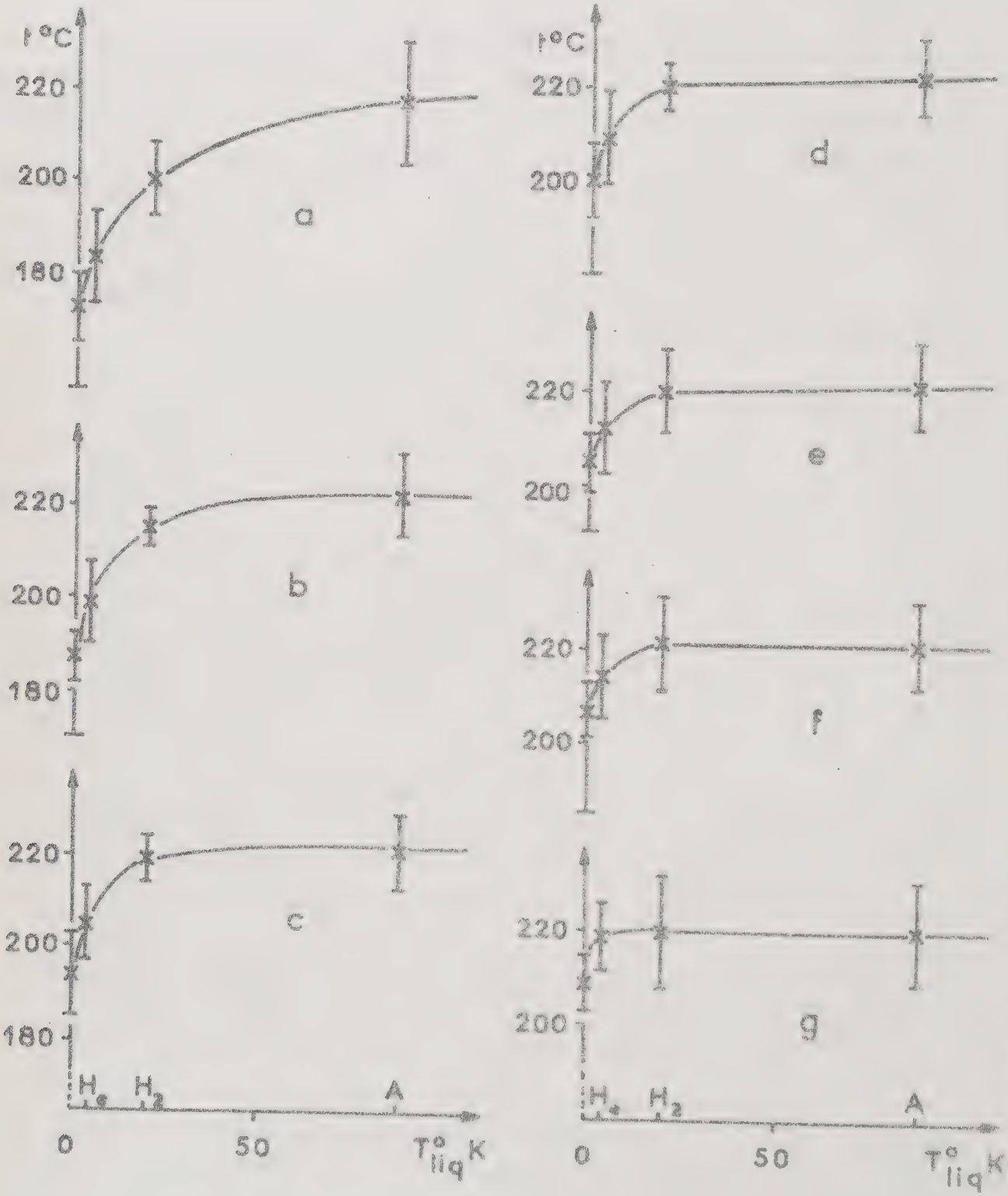


Figure 23

à 5,71 μ de profondeur, seuls les recuits sous vide donnent une température de restauration de la dureté inférieure à la valeur limite et l'écart constaté n'est plus significatif.

Il eut été intéressant de pouvoir adsorber physiquement d'autres gaz, ayant des températures de liquéfaction comprises entre 20 et 87°K (H_2 et Ar). Les seuls gaz dont nous aurions pu disposer étaient le néon (27°K) et l'azote (77°K). Les domaines d'incertitude de nos résultats étant relativement grands, ces gaz n'auraient pas apporté de renseignements importants, étant donné qu'ils sont très proches respectivement de l'hydrogène et de l'argon. Une étude au-delà de 87°K n'aurait pas apporté davantage de renseignements, la température limite étant atteinte dès la profondeur de 1,43 μ pour 87°K. Compte tenu de la variation régulière de la température de début de restauration de la dureté en fonction de la température absolue de liquéfaction des gaz adsorbés, nous avons tenté, malgré le petit nombre de points expérimentaux, de mettre ces courbes en équation (87).

Deux types d'équation peuvent correspondre à l'allure générale de nos courbes :

$$y = -A.e^{-Bx} + C \qquad\qquad y = A.e^{-B/x} + C$$

C'est la première équation qui vérifie le mieux nos résultats expérimentaux. Les équations trouvées pour les différentes courbes aux différentes profondeurs sont les suivantes :

Profondeur	équation
0,71 μ	$t = -43.e^{-0,04\ T} + 218$
1,43 μ	$t = -33.e^{-0,07\ T} + 223$
2,14 μ	$t = -28.e^{-0,086T} + 223$
2,86 μ	$t = -22.e^{-0,094T} + 223$
3,57 μ	$t = -18.e^{-0,12\ T} + 222$
4,29 μ	$t = -15.e^{-0,16\ T} + 222$

La courbe correspondant à 5,71 μ de profondeur ne peut être mise en équation.

Ces équations montrent que A diminue si la profondeur de pénétration augmente et que B augmente avec la profondeur de pénétration. Les valeurs de C rendent compte de l'existence d'une température limite de début de restauration de la dureté; cependant, les valeurs absolues données pour ces paramètres ne sont qu'approchées. La variation du coefficient A en fonction de la profondeur de pénétration est régulière et semble suivre une loi du type :

$$A = -53.e^{-0,3p}$$

p étant la profondeur de pénétration en microns.

La variation de B en fonction de la profondeur de pénétration, tout en étant continue, n'est pas suffisamment régulière pour que nous puissions établir une loi de variation, même approchée. Les coefficients donnés étant peu précis, nous admettons que la formule générale de ces courbes est donnée par la relation :

$$t = -A.e^{(-Dp - B(p).T)} + C$$

Cette formule serait générale pour des recuits isochrones d'une durée de deux heures.

Ayant mis en évidence une influence incontestable de l'adsorption des gaz sur la température de début de restauration de la dureté, il était intéressant de faire une comparaison avec l'étude antérieure par rayons X.

3) Etude comparative des résultats obtenus par les rayons X et par micrographie

a) Les rayons X

Les échantillons ayant été utilisés pour la détermination des microduretés sont étudiés aux rayons X selon la méthode dé-

crite au chapitre II. Un échantillon témoin, écroui et non recuit, a également été étudié. Cet échantillon donne lieu à un diagramme X qui présente un renforcement de raie caractéristique de l'état écroui et ne montre aucune ponctuation des raies. Ce renforcement se retrouve pour certains échantillons qui sont situés sur le palier de l'état écroui des courbes de restauration de la dureté. Cependant, malgré ce renforcement, on trouve sur certaines raies la ponctuation caractéristique de la présence de micro-cristaux.

Le premier point apparaît sur les raies dès la température de 160°C pour un échantillon recuit sous hydrogène, 183°C pour un échantillon recuit sous argon et 140°C pour l'échantillon recuit sous hélium. Ne disposant pas d'échantillons recuits dans cette zone à des intervalles de température suffisamment petits, il ne nous est pas possible de déterminer exactement la température de début de recristallisation d'après la méthode des rayons X. Le décalage constaté entre les deux méthodes est cependant normal, la ponctuation des raies ayant lieu dès que les micro-cristaux ont une taille de l'ordre de 5 μ.

Par ailleurs, pour obtenir une valeur de la microdureté correspondant à l'état recristallisé pour un grain donné, il faut que ce grain ait des dimensions nettement supérieures à celles de l'empreinte. Or, la diagonale de nos plus petites empreintes est de l'ordre de 5 μ. Il est donc normal que les valeurs des microduretés restent égales à celles de l'état écroui, alors qu'il y a déjà des cristallites en surface.

L'étude aux rayons X d'échantillons recuits à des températures supérieures fait apparaître une ponctuation de plus en plus importante lorsque la température de recuit augmente. Dans la zone de température correspondant à l'état recristallisé apparaissent des taches moins nombreuses, mais beaucoup plus intenses sur les raies.

La figure 24 montre les diagrammes les plus caractéristiques obtenus dans les trois zones de températures. Les échantillons écrouis ont été recuits 2 heures sous atmosphère d'hydrogène aux températures suivantes :

Diagramme a : échantillon recuit à 160°C
b : ..... 199°C
c : ..... 231°C
d : ..... 244°C
e : ..... 286°C
f : ..... 381°C

La ponctuation des raies du diagramme "a" est très faible; le diagramme b montre une ponctuation plus nette. Pour les diagrammes c, d, e, le nombre de points augmente considérablement. Il y a formation d'un grand nombre de cristaux. Le diagramme f présente des points moins nombreux, mais beaucoup plus importants: il y a croissance des cristaux.

a et b correspondent à la droite de dureté de l'état écroui,
c, d et e à la zone de restauration de la dureté,
f à la droite de l'état recristallisé.

En résumé, nous pouvons dire que le début de la recristallisation, déterminé par les rayons X, se situe à des températures plus basses que le début de la restauration de la dureté. L'écart entre les deux est d'environ 40°C. Ces résultats sont en accord avec les résultats trouvés lors de l'étude par les rayons X de la recristallisation du cuivre.

b) Les micrographies

Après l'étude aux rayons X nous avons procédé, pour ces différents échantillons, à un examen micrographique. Il faut noter deux points:

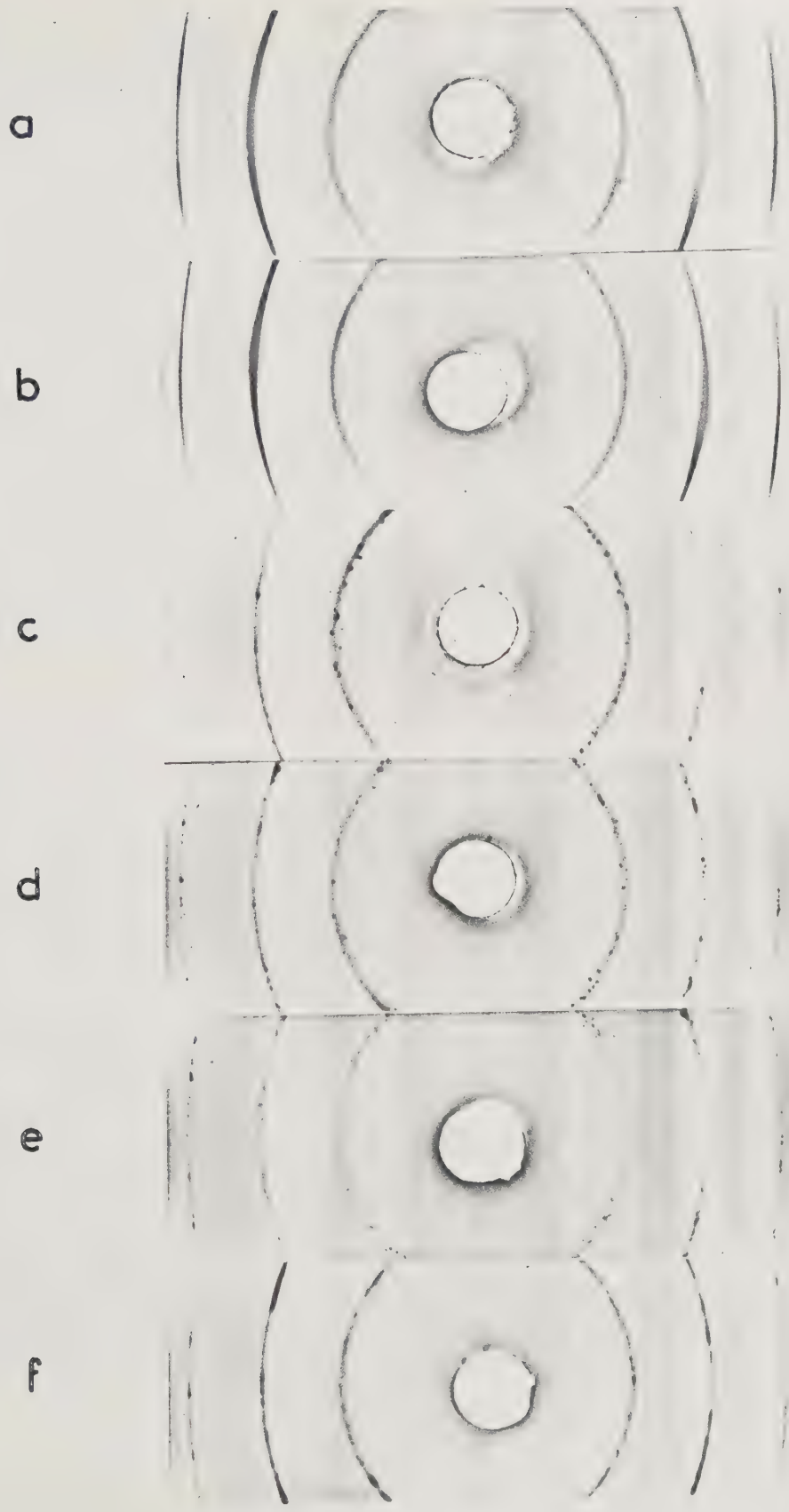
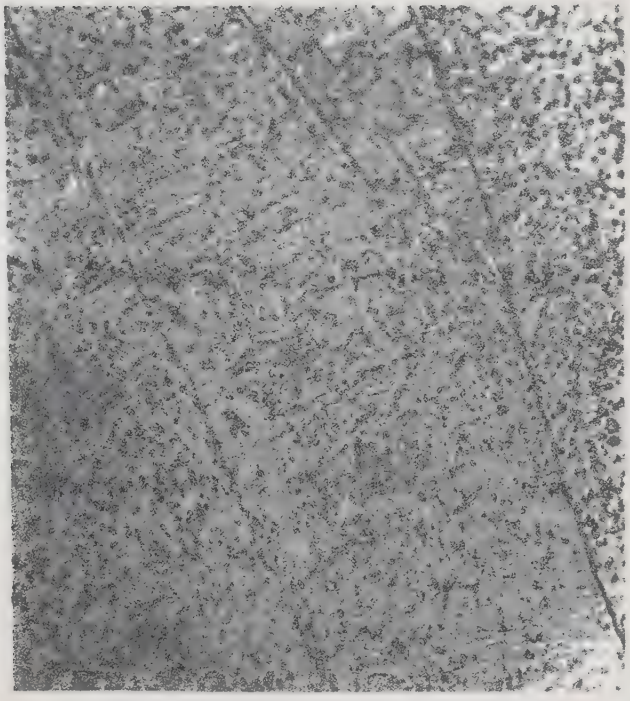
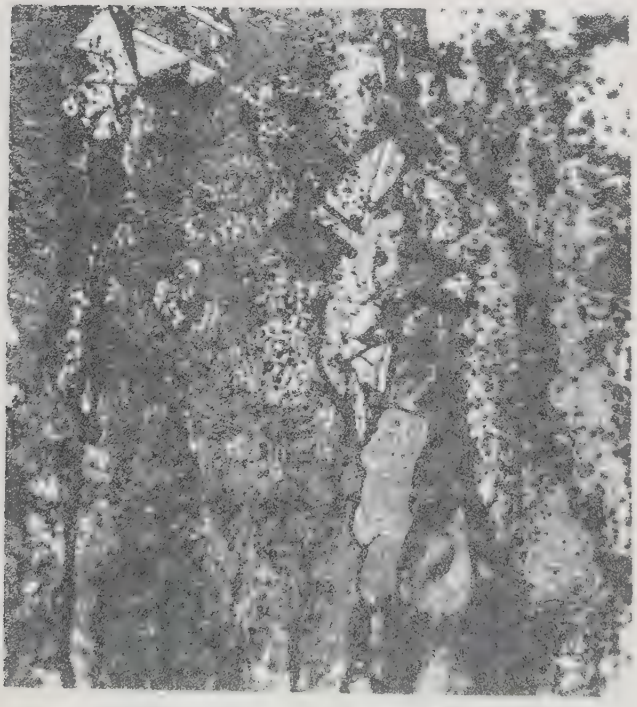


Fig. 24



a

b



c

d

Fig. 25

- les micrographies obtenues sont loin d'être parfaites, car les échantillons ne sont pas plans;

- il est impossible d'obtenir, par une méthode micrographique, l'image même des couches les plus superficielles, celles-ci étant enlevées lors du polissage électrolytique et de l'attaque.

Cette étude métallographique nous permet de relier les trois domaines des courbes de la restauration de la dureté à la texture des échantillons. En effet, on constate trois aspects différents, selon le domaine de température de recuit considéré.

La figure 25 montre les types de micrographies les plus caractéristiques :

1) Texture de laminage, sans cristaux décelables: on observe celle-ci, correspondant à l'état écroui, tout au long du premier palier des courbes de restauration de la dureté, jusqu'à la température de début de restauration de la dureté (figure 25a: cet échantillon a été recuit pendant 2 H sous atmosphère d'hydrogène à 199°C; il a donné lieu au diagramme de diffraction X "b" de la figure 24)

2) Apparition de petits cristaux dans la texture de laminage, puis croissance de ces cristaux, accompagnée d'une diminution des zones à texture de laminage: ce type de texture est observé pour les valeurs de microdureté intermédiaires correspondant à la zone de température comprise entre les températures de début et de fin de restauration de la dureté (figure 25, b et c: échantillons recuits pendant 2 heures sous atmosphère d'hydrogène)

micrographie b : température de recuit = 231°C (correspond au diagramme c de la figure 24): texture d'écrouissage avec quelques rares grains recristallisés.

micrographie c : température de recuit = 244°C (correspond au diagramme d de la figure 24): texture d'écrouissage avec augmentation du nombre de grains recristallisés par rapport à b.

3) Absence de toute texture de laminage et croissance des cristaux: Cet aspect, correspondant à l'état recristallisé, est observé pour le deuxième palier de la courbe de restauration de la dureté à partir de la température de fin de restauration de la dureté (figure 25 d: échantillon recuit pendant 2 H sous atmosphère d'hydrogène à 319°C).

Ces micrographies ont été effectuées au microscope métallographique REICHERT (G = 620).

Il semble y avoir une contradiction entre les résultats obtenus par les rayons X et par l'observation micrographique. En effet, ayant mis en évidence une ponctuation des raies aux rayons X, on devrait déceler des cristallites dans la texture de laminage avant la température de début de restauration de la dureté. Ces cristallites devraient être décelables au microscope au grossissement considéré (620). Mais la couche la plus superficielle des échantillons est enlevée lors du polissage électrolytique et de l'attaque consécutive. Comme la recristallisation débute en surface, il est possible que de tels cristallites soient strictement localisés dans les couches les plus superficielles et ont été, de ce fait, éliminés par le processus de polissage et d'attaque.

C) Conclusions du chapitre III

De l'ensemble des résultats obtenus dans cette étude de l'influence des gaz adsorbés sur le début de la restauration de la dureté superficielle du cuivre pur, nous pouvons dégager les points fondamentaux suivants :

La température de début de restauration de la dureté, à profondeur constante, est une fonction croissante régulière de la température absolue de liquéfaction des gaz, donc du degré d'adsorption.

1) - La température de début de restauration de la dureté augmente, pour un gaz donné, en fonction de la profondeur.
   - Cette augmentation est d'autant plus importante que le gaz est moins fortement adsorbé.
   - Il existe une température limite maximum de début de restauration de la dureté, température qui est atteinte pour des profondeurs d'autant plus faibles, que le gaz est plus fortement adsorbé.

2) - Les écarts de température constatés entre le vide et l'argon diminuent en fonction de la profondeur.
   - Les courbes obtenues aux différentes profondeurs tendent vers une valeur limite maximum de température de début de restauration de la dureté.

3) La température de début de restauration de la dureté est supérieure d'environ 40° à celle de début de recristallisation mise en évidence par les rayons X.

4) Les textures micrographiques observées sont de trois types :
   - jusqu'à la température de début de restauration de la dureté: texture de laminage, sans cristaux décelables;
   - entre les températures de début et de fin de restauration de la dureté: texture de laminage avec des grains recristallisés, le nombre et la taille de ces grains augmentant en

fonction de la température, aux dépens de la texture de laminage;

- au delà de la température de fin de restauration de la dureté: absence de toute texture de laminage et croissance des cristaux.

5) - Aucune variation significative de la température de fin de restauration de la dureté, à profondeur constante, n'a pu être mise en évidence.

- On constate uniquement une évolution de cette température en fonction de la profondeur.

CHAPITRE IV

DISCUSSION DES RESULTATS - TENTATIVE D'INTERPRETATION

A) Rappel des résultats

L'ensemble des résultats obtenus au cours de notre étude de l'influence de l'adsorption physique sur la recristallisation superficielle des métaux nous a permis de dégager les conclusions suivantes :

- la durée de recuit isotherme, nécessaire pour provoquer le début de la recristallisation, est une fonction croissante régulière de la température absolue de liquéfaction des gaz en présence;

- paradoxalement, les variations relatives de durée semblent être plus importantes aux températures de recuit les plus élevées, c'est-à-dire pour des durées de recuit faibles;

- aux températures de recuit plus basses, l'amplitude de ces variations relatives est indépendante de la température, pour un même gaz;

- ni le degré de pureté, ni le système cristallographique, ne semblent avoir une influence, l'amplitude constatée pour un métal à 99,1 %, hexagonal compact, étant en première approximation la même que celle qui correspond aux métaux à 99,998 %, cubique centré, et 99,999 %, cubique faces centrées.

- La température de début de restauration de la dureté est une fonction croissante de la profondeur de pénétration, pour un gaz donné. Cette variation est d'autant plus importante que le gaz est moins fortement adsorbé. La température limite de début de restauration de la dureté est atteinte pour des profondeurs d'autant plus faibles que le gaz est plus fortement adsorbé.

- La température de début de restauration de la dureté, à profondeur de pénétration constante, est une fonction croissante régulière de la température absolue de liquéfaction du gaz en présence. Les écarts de température constatés, pour des recuits

effectués sous vide et sous atmosphère d'argon, diminuent si la profondeur de pénétration augmente. Les différentes courbes obtenues tendent vers une valeur limite maximum correspondant à la température de début de restauration massique de la dureté.

B) Discussion des résultats

Pour expliquer les différents résultats observés, on pourrait envisager une dissolution des gaz dans le réseau métallique, le gaz jouant le rôle d'une impureté qui retarde la recristallisation. Cette hypothèse est peu vraisemblable, car les gaz rares sont pratiquement insolubles dans les métaux. En outre, la molécule d'hélium est nettement plus petite que la molécule d'argon. C'est l'hélium qui devrait se dissoudre le plus facilement et donner lieu à l'effet retardateur le plus important. Or, c'est le contraire qui est observé.

Par ailleurs, d'autres travaux sur l'adsorption ont montré que, s'il y a dissolution, on constate une anomalie (11).

On pourrait également songer à une chimisorption. Or, nous avons constaté, en étudiant la recristallisation du zinc sous atmosphère de chlorure d'éthyle, que les résultats obtenus se situent en dehors de la courbe obtenue pour les autres gaz. Dès qu'il y a adsorption chimique, on observe une anomalie.

Dans toutes nos expériences les gaz rares et des gaz tels que H_2, CH_4, CO_2 et C_5H_{10} donnent des résultats comparables. Ils ont un effet retardateur sur la recristallisation d'autant plus important que leur température absolue de liquéfaction est plus élevée. L'adsorption physique étant également d'autant plus importante que le gaz est plus facilement condensable, il est logique d'admettre que les effets constatés ont pour origine une adsorption physique.

En étudiant l'influence des gaz adsorbés sur la température de début de restauration de la dureté, nous avons constaté que, pour un gaz donné, la température de début de restauration de la dureté augmente avec la profondeur de pénétration. On pourrait penser, a priori, que cette observation est inhérente à la technique expérimentale adoptée.

En effet, la valeur de la microdureté dépend, entre autres, de la grosseur des grains. Plus la profondeur de pénétration est importante, plus l'empreinte est grande; l'obtention d'une même valeur de la microdureté, à faible et forte profondeur, nécessite des grains nettement plus gros dans le second cas que dans le premier. Il peut paraître logique, dans ces conditions, qu'à grande profondeur, la température de début de restauration de la dureté soit plus élevée. Cependant, si ce phénomène était le seul à intervenir, on devrait observer des variations semblables pour les différents gaz. Or, nous avons constaté que la différence entre les températures de début de restauration de la dureté à grande et faible profondeur est maximum sous vide; cette différence diminue régulièrement de l'hélium à l'hydrogène et devient très faible pour l'argon.

En outre, nous avons mis en évidence l'existence d'une température limite maximum de début de restauration de la dureté, correspondant à la température de début de restauration massique de la dureté. Cette température n'est pas atteinte à une profondeur de 5,7 μ sous vide, elle l'est à peine sous atmosphère d'hélium; sous atmosphère d'hydrogène elle est atteinte dès la profondeur de 2,8 μ et sous atmosphère d'argon à 1,4 μ de profondeur.

Ceci montre que la variation constatée ne peut être attribuée uniquement à la méthode de mesure, mais qu'un autre phénomène, l'adsorption physique, intervient.

C) Tentative d'interprétation

La surface du solide se caractérise par son environnement asymétrique, qui est à l'origine d'une polarisation plus importante des atomes en surface. L'adsorption des gaz provoque une nouvelle action polarisante dans une direction où il n'en existait pas. Cette action polarisante se traduit par une diminution de l'énergie de liaison entre les atomes du réseau cristallin superficiel. Ce relâchement des liaisons à la surface du solide sera d'autant plus grand, que les interactions adsorbant-adsorbé sont plus fortes, c'est-à-dire que la quantité de gaz adsorbé est plus grande.

Cette action polarisante se répercute, par induction mutuelle, jusqu'à une certaine profondeur. Ce relâchement des liaisons se traduit évidemment par une diminution de l'énergie superficielle (99).

L'état écroui est un état thermodynamiquement instable, l'augmentation d'énergie étant due principalement à l'introduction de dislocations dans le réseau. Un métal recristallise à une température d'autant plus basse qu'il est plus fortement écroui, c'est-à-dire que la différence de niveau énergétique entre l'état écroui et recristallisé est plus grande. En outre, la recristallisation débute en surface, où la densité de dislocations est maximum (54) (74).

Or, par adsorption on abaisse l'énergie superficielle. En conséquence, la différence entre les niveaux énergétiques des états écroui et recristallisé est abaissée et la recristallisation s'en trouve retardée. Ce retard sera d'autant plus important que l'interaction adsorbant-adsorbé est plus forte.

Cette interprétation est bien en accord avec les résultats obtenus dans notre étude.

- Etude isotherme à différentes températures.

Sous atmosphère d'hélium le niveau énergétique de l'état écroui n'est que faiblement abaissé; pour chaque température de recuit envisagée la durée de recuit, nécessaire pour provoquer le début de la recristallisation, est minimum. Sous atmosphère d'hydrogène cet abaissement est plus important et entraîne une augmentation de la durée de recuit aux différentes températures. La durée de recuit augmente régulièrement avec la température absolue de liquéfaction des gaz en présence et tend vers une valeur limite maximum, correspondant à la température de début de recristallisation massique, si le gaz est très fortement adsorbé (C_5H_{10}).

- Etude isochrone à différentes profondeurs.

Sous vide la surface du métal se trouve dans un état d'asymétrie maximum; la différence entre les deux niveaux énergétiques est de ce fait la plus grande: la recristallisation débute donc à une température nettement plus basse en surface qu'en profondeur. Cette variation de température se répercute, en s'atténuant, à une grande distance de la surface. Sous atmosphère d'hélium la différence entre les niveaux énergétiques est un peu moindre, ce qui se traduit par une augmentation de la température de début de restauration de la dureté. La profondeur à laquelle se répercute le phénomène est moindre que sous vide. Sous atmosphère d'hydrogène la température de début de restauration de la dureté est encore augmentée, alors que la profondeur à laquelle on ne constate plus de variation de cette température est encore plus faible. Enfin, la température de début de restauration massique de la dureté est atteinte dès la profondeur de 1,4 μ sous atmosphère d'argon, la différence constatée pour 0,7 μ de profondeur n'étant plus significative.

Cette interprétation, purement thermodynamique, est corroborée par l'étude du mécanisme même de la recristallisation:

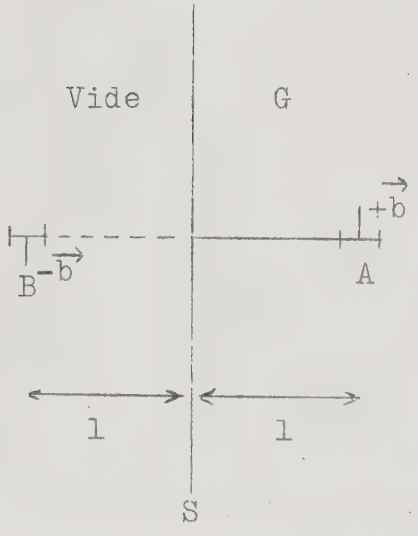
le mouvement des dislocations. Cette migration des dislocations s'effectue toujours vers les régions à densité de dislocations maximum.

Rappelons dans ses grandes lignes le mécanisme proposé par A. CLAUSS (100) pour expliquer l'influence de l'adsorption sur la facilité d'émergence des dislocations.

Une dislocation débouchant à la surface, crée une marche de hauteur b égale à son vecteur de Burgers. Cela correspond à une augmentation de surface. La dislocation doit fournir une énergie $W = \gamma b$, par unité de longueur, si γ est l'énergie libre de surface. L'adsorption d'un gaz ayant pour effet de diminuer γ, W sera d'autant plus faible, que γ est davantage abaissée, c'est-à-dire que la quantité de gaz adsorbé est plus grande. L'adsorption favorise l'émergence des dislocations.

Cette hypothèse se vérifie à l'aide de la théorie des forces images (49) (101).

Considérons une dislocation A, parallèle à la surface plane S, séparant le milieu de module élastique G du vide, et son symétrique par rapport à S, B, de signe opposé. Si chacune des deux dislocations est entourée du même champ de contraintes que si elle était seule dans le milieu, les contraintes s'équilibrent à la surface S. On peut donc couper le milieu suivant la surface S qui n'est soumise à aucune contrainte. La dislocation A sera attirée vers la surface S



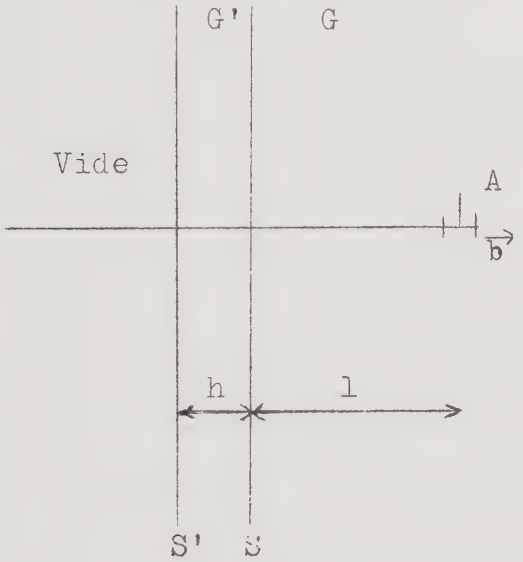
par une force

$$F = -\frac{G\,b^2}{2\pi l}$$

Cette méthode s'applique en toute rigueur aux dislocations vis. L'application aux dislocations coin conduit, en première approximation, à des résultats analogues.

La théorie des forces images, appliquée à l'étude d'une surface S séparant deux milieux de modules élastiques G et G' ($G > G'$), montre que, si la dislocation A se trouve dans le milieu de module G, elle sera attirée par la surface. (Si $G' > G$, elle serait repoussée).

Si le milieu G' est fini et en contact avec le vide, une dislocation, se trouvant dans le milieu de module G, sera attirée vers la surface libre, si $G' < G$. Si $G' > G$, elle sera repoussée par le milieu G', si elle se trouve à une distance de la surface bien inférieure à la largeur h de ce milieu; elle sera attirée vers la surface libre, si l'épaisseur du milieu G' est négligeable, $l \gg h$.



A la lumière de ces considérations nous proposons d'interpréter l'effet retardateur de l'adsorption sur la recristallisation de la manière suivante :

L'adsorption physique d'un gaz diminue les forces de liaison à la surface du métal, la perturbation ne se limitant pas à la première couche du réseau. On se trouve en présence d'une zone perturbée dont le module G' est inférieur au module élastique G'_o correspondant dans le vide. Ceci a pour effet de faciliter l'émergence des dislocations à la surface, pour une quantité moindre d'énergie fournie.

Cette facilité d'émergence des dislocations se traduit surtout par une diminution du niveau énergétique des sous-joints,

zones dans lesquelles la densité de dislocations est maximum. Or, la force motrice qui régit la recristallisation est fonction de la différence de niveau énergétique sous-joint - sous-grain : la recristallisation est d'autant plus facile que cette différence est grande. On peut alors expliquer qualitativement l'effet inhibiteur des gaz adsorbés sur la recristallisation superficielle: plus le gaz est adsorbé, plus la différence entre les niveaux énergétiques est faible et le métal aura d'autant moins tendance à recristalliser. L'adsorption aurait, en quelque sorte, un effet comparable à une diminution du taux d'écrouissage.

CONCLUSIONS GENERALES

L'ensemble de nos travaux a permis de mettre en évidence, de façon incontestable, une influence de l'adsorption physique sur la recristallisation superficielle des métaux. L'adsorption se manifeste toujours par un effet retardateur sur la recristallisation.

Dans une première partie, nous avons effectué des études isothermes, le critère de recristallisation adopté étant l'apparition de la ponctuation des raies de diffraction des diagrammes de rayons X. Cette étude a été effectuée, à différentes températures, sur trois métaux. Elle nous a permis d'apporter les conclusions suivantes:

- la durée de recuit isotherme, nécessaire pour provoquer un degré de recristallisation donné, est une fonction croissante régulière de la température absolue de liquéfaction des gaz en présence;

- quel que soit le métal considéré, l'ampleur de l'effet observé, pour un même gaz, aux différentes températures, est sensiblement constante pour des durées de recuit supérieures à environ 100 minutes;

- lorsque les durées de recuit sont plus faibles, donc les températures de recuit plus élevées, cette ampleur semble nettement plus importante;

- le degré de pureté et le système cristallographique du métal ne paraissent pas avoir d'influence sur l'ampleur du phénomène observé.

Dans une deuxième partie nous avons étudié, par recuits isochrones, la restauration de la dureté superficielle du cuivre pur, en fonction de la profondeur. De l'ensemble des résultats

obtenus nous pouvons conclure que :

- la température de début de restauration de la dureté, à profondeur constante, est une fonction croissante régulière de la température absolue de liquéfaction des gaz en présence, donc du degré d'adsorption;

- la température de début de restauration de la dureté augmente, pour un gaz donné, en fonction de la profondeur, l'ampleur du phénomène observé étant d'autant plus grande que le gaz est moins fortement adsorbé;

- il existe une température limite supérieure de début de restauration de la dureté, correspondant à la température de début de restauration massique de la dureté;

- par contre, pour les différents gaz, aucune variation significative de la température de fin de restauration de la dureté, à profondeur constante, n'a pu être mise en évidence; cette température varie uniquement en fonction de la profondeur.

L'ensemble de ces résultats peut s'interpréter en admettant un relâchement des liaisons à la surface du solide consécutif à l'adsorption. Ce relâchement se traduit par une diminution de l'énergie de surface, donc par une différence moindre entre les niveaux énergétiques des états écroui et recristallisé. Or, pour un métal d'un degré de pureté donné, la recristallisation est d'autant plus facile que la différence entre les niveaux énergétiques des états écroui et recristallisé est grande. Il est donc normal que l'adsorption physique, en diminuant cette différence, retarde la recristallisation.

Cette contribution à l'étude des modifications des propriétés de surface par adsorption physique, tout en généra-

sant les effets observés antérieurement, dans le domaine chimique et physico-chimique, confirme l'hypothèse d'une variation de stabilité du réseau cristallin superficiel en présence de gaz adsorbés et met en relief l'importance des phénomènes observés dans les couches les plus superficielles.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. LONGUET et H. FORESTIER , 1943, C.R. Acad. Sci. 216, 562

(2) H. FORESTIER et N. PERBET 1946, C.R. Acad. Sci. 223, 575

(3) H. FORESTIER et CH. HAASSER, 1947, C.R. Acad. Sci. 225, 188

(4) H. FORESTIER et J.P. KIEHL, 1949, C.R. Acad. Sci. 229, 47
H. FORESTIER et J.P. KIEHL, 1949, C.R. Acad. Sci. 229, 197
J.P. KIEHL, 1951, C.R. Acad. Sci. 232, 1666
J.P. KIEHL, Thèse (Ing. Docteur) Strasbourg, 1952

(5) H. FORESTIER et J.P. KIEHL, 1950, C.R. Acad. Sci. 230, 2288
J.P. KIEHL, 1952, C.R. Acad. Sci. 234, 943

(6) P. STAHL, 1951, C.R. Acad. Sci. 232, 1669

(7) H. FORESTIER et J. MAURER, 1951, C.R. Acad. Sci. 232, 1664

(8) J. MAURER, 1952, C.R. Acad. Sci. 234, 1773

(9) H. FORESTIER et J. MAURER, 1952, C.R. Acad. Sci. 234, 2196

(10) J. MAURER, 1954, C.R. Acad. Sci. 238, 86

(11) A. CLAUSS, 1954, C.R. Acad. Sci. 238, 207
A. CLAUSS, 1954, C.R. Acad. Sci. 239, 25

(12) A. CLAUSS, 1956, C.R. Acad. Sci. 242, 1578

(13) G. EISCHEN, 1959, C.R. Acad. Sci. 248, 3160
G. EISCHEN, 1960, C.R. Acad. Sci. 250, 2194

(14) G. EISCHEN et H. FORESTIER, 1952, C.R. Acad. Sci. 254, 1046
G. EISCHEN, Thèse (Docteur-Ing.) Strasbourg, 1965

(15) P. STAHL et H. FORESTIER, 1953, C.R. Acad. Sci. 237, 166

(16) J. KLEINE et H. FORESTIER, 1956, C.R. Acad. Sci. 242, 499

(17) K.L. WOLF, 1957, Physik und Chemie der Grenzflächen, Bd.1, Springerverlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg.

(18) H. UDIN, A.J. SHALER et J. WULFF, 1949, J. Metals, 1 (2), 186
H. UDIN, 1951, J. Metals, I, 191 (1), 63
E.R. FUNK, H. UDIN et J. WULFF, 1951, J. Metals, 3 (12), 1206
F.H. BUTTNER, H. UDIN et J. WULFF, 1951, J.Metals, 3 (12), 1209

9) S.N. SADUMKIN, 1953, Russ.J.Phys.Chem. 27, 502 (d'après (17))

0) G. TAMMANN et W. BOEHME, 1932, Ann. Physik, 12, 820

1) Vl. KUZNETSOV, 1957, Surface energy of solids, department of scientific and industrial research, Londres.

2) Traité pratique de technique du vide, 1958, Soc. franç. des Ing. et Techn. du vide, G.E.P. Paris

3) P. PAWLOW, 1909, Z. phys. Chem., 65, 1 et 545
1911 " " 75, 48
1911 " " 76, 450

4) F. MEISSNER, 1920, Z. anorg. allg. Chem. 110, 169

5) J.C. CHAPMAN et H.L. PORTER, 1910, Proc.Roy.Soc.ser.A, 83, 65

6) S.G. LIPSETT, F.M.G. JOHNSON et O. MAASS,
1927, J.am.chem.soc., 49, 925 et 1940
1928, " " " 50, 2701

7) S. BRUNAUER, L.S. DEMING, W.E. DEMING et E. TELLER,
1940, J. am.chem.soc., 62, 1723

8) H. FREUNDLICH, 1907, Z. phys. Chem., 57, 385

9) I. LANGMUIR, 1918, J. am. chem. soc., 40, 1361

0) S. BRUNAUER, P.H. EMMETT et E. TELLER, 1938, J.am.chem.soc.,60, 309

1) D.H. BANGHAM, 1937, Trans. Faraday Soc., 33, 805

2) J.W. OBREIMOV, 1930, Proc. Roy. Soc., 127A, 290

3) E. OROWAN, 1944, Nature, 154, 341

4) T.C. BAKER et F.W. PRESTON, 1946; J.Appl.Phys., 17 (1), 179

5) R. HOLM et B. KIRSCHSTEIN, 1936, Wiss. Veröff.a.d.Siemenswerken 15, (1), 122

6) S. GOLDSZTAUB, J.P. EBERHART et C.J. HENRY, 1966, Sciences et Industries Spatiales, 2 (11-12), 52

7) K. KOLLER, 1940, Verh. Dtsch. Phys. Ges., (3), 21, (1), 11

8) W. BRAUNBEK, 1948, Z.f. Naturforsch., 3a, 216

9) R. SUHRMANN, 1957, J. chim. phys., 54, 15

0) R. SUHRMANN, 1956, Z. Elektrochem., 60, (8), 804

(41) D.D. ELEY, 1956, Z. Elektrochem., 60, (8), 797

(42) F. BLOYAERT, L. D'OR et J. MIGNOLET, 1957, J.chim.phys., 54, 53

(43) P.A. REHBINDER, W.I. LICHTMAN et B. MASLENNIKOW, 1941, C.R. Acad. Sci. URSS, 32, 2

(44) W.I. LICHTMAN, P.A. REHBINDER et L.P. JANOWA, 1947, C.R. Acad. Sci. URSS, 56, 8

(45) P.A. REHBINDER et E.K. WENSTROM,
1945, J. Phys. Chem., 19, 1
1944, Acta Physicochim. URSS, 11, 417
1949, C.R. Acad. Sci. URSS, 68, 2

(46) W.I. LICHTMAN et P.A. REHBINDER, 1950, C.R. Acad. Sci. URSS, 70, 5
P.J. KOROWSKI, 1952, C.R. Acad. Sci. Let.SSR, 10, 167

(47) C. BENEDICKS, 1951, C.R. Acad. Sci., 232, 2435
233, 409 et 482

(48) Ecrouissage, restauration, recristallisation, 1963, 7° colloque de Métallurgie, CEN Saclay, Presses universitaires de France

(49) J. FRIEDEL, 1956, Les dislocations, Gauthier Villars, Paris

(50) W. BOAS, 1950, Helv. Phys. Acta, 23, 159

(51) U. DEHLINGER, 1930, Z. f. Metallk., 22, (7), 221

(52) F. BOURELIER et J. LE HERICY, 1963, 7° colloque de Métallurgie, CEN Saclay, Presses universitaires de France

(53) J.L. WALTER et E.F. KOCH, 1962, Acta met., 10, 1059

(54) I.R. KRAMER, 1965, Trans. Met. Soc. AIME, 233, 1462
I.R. KRAMER et C.L. HAEHNER, 1967, Acta Met. 15, (2), 199
15, (4), 678

(55) J.G. BYRNE, 1965, Recovery, recrystallization and grain growth, Mac Millan, Londres

(56) M. WINTERBERGER, 1959, Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté, Colloque internat. du CNRS, Paris

(57) J. MOLENAER et W.H. AARTS, 1950, Nature, 166, 690

8) C. MESSAGER et O. DIMITROV, 1960, C.R. Acad. Sci., 250, 1847
O. DIMITROV, 1958, C.R. Acad. Sci., 247, 2355
1959, C.R. Acad. Sci., 249, 265

9) M. COOK et T.Ll. RICHARDS, 1944, J. Inst. Metals, 70, 159
1941, 67, 203
1947, 73, 1

0) T. Ll. RICHARDS, S.F. PUGH et H.J. STOKES, 1956, Acta Met.,4(1),75

1) P.A. BECK, 1953, Acta Met., 1, 422

2) G. MASING, 1921, Z. f. Metallk., 13, 425
1940, Sc. Weiser Archiv, 6, 11
G. MASING et P.Y. LONG, 1940, Z. f. Metallk., 32, (7), 217

3) H. HANEMANN, 1927, Stahl u. Eisen, 47, (12), 482

4) A.E. Van ARKEL, 1930, Z. f. Metallk., 22, (7), 217
1936, Revue de métallurgie, 33, 197

5) C. CRUSSARD, 1944, Revue de Métallurgie, 41, 133

6) P.A. BECK et P.R. SPERRY, 1950, J. Appl. Phys., 21, (1), 150

7) J.E. BAILEY et P.B.HIRSCH, 1962, Proc. Roy. Soc., (A), 267, 11

8) W. G. BURGERS et P.C. LOUWERSE, 1931, Z. Physik, 67, 605

9) R.W. CAHN, 1950, Proc. Phys. Soc., (A), 63, 323

0) A.H. COTTRELL, 1953, Dislocations and plastic flow in crystals, Clarendon Press, Oxford

1) H. FUJITA, 1961, J. Phys. Soc. Japan, 16, 397 (D'après K. AUST, 7° colloque de métallurgie CEN Saclay, Presses universitaires de France, 1963)

2) W.H. HU, 1961, Fall Meeting of Amer. Inst. Min.(Metall) Engrs. d'après (53))

3) C. RZEPSKI et J. MONTUELLE, 1962, 6° colloque de Métallurgie, C.E.N. Saclay, Presses Universitaires de France

4) D. GRAHAM et R. MADDIN, 1954, J. Inst. of Met., 83, 169
A. KIMURA, R. MADDIN et H. KIMURA, 1964, Acta Met., 12, 1167

(75) G.W. BRINDLEY, 1948, Phys. Soc. Bristol, Conf. Rep., 95

(76) G. MONGODIN et J. DELAFOSSE, 1961, Les calculs de la technique du vide, Soc. Franç. des Ing. et Techn. du Vide

(77) H. FORESTIER et CH. HAASSER, 1949, Bull. Soc. Chim., 117

(78) F.R. MEYER et G. RONGE, 1939, Z. Angew. Chem., 52, 637
M. SCHUTZE, 1958, Z. Angew. Chem., 70, (22/23) 697

(79) J. SURUGUE, 1951, Techniques Générales du Laboratoire de Physique, t. III, Public. du CNRS, Paris

(80) A. GUINIER, 1956, Théorie et technique de la radiocristallographie, Dunod, Paris

(81) G.L. CLARK, 1955, Applied X rays, Mac Graw Hill, New-York

(82) W.A. WOOD, 1939, Nature, 143, 163
1940, Proc. Phys. Soc., 52, 110

(83) U. DEHLINGER et A. KOCHENDORFER, 1939, Z. f. Metallk., 31, 231
Z. f. Krist., 101, 134

(84) Citons par exemple:

J. KLEINE et H. FORESTIER, 1956, C.R. Acad. Sci., 242, 499

H. FORESTIER et J.P. KIEHL, C.R. Acad. Sci., 229, 47

(85) M. FRITZ, 1957, C.R. Acad. Sci., 244, 1769

(86) E.G. ROCHOW, D.T. HURD et R.N. LEWIS, 1957, The Chemistry of organometallic compounds, J. Wiley & sons, New-York
E. KRAUSE et A. v. GROSSE, 1937, Die Chemie der metall-organischen Verbindungen, Berlin

(87) E. RUFENER, 1951, La mise en équation des résultats d'expériences, Dunod, Paris

(88) M. REIG-FRITZ et H. FORESTIER, 1962, C.R. Acad. Sci., 254, 872

(89) H. BUCKLE, 1960, L'essai de microdureté et ses applications, Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air

(90) F. KICK, 1885, Das Gesetz der proportionalen Widerstände und seine Anwendung, Felix Verlag, Leipzig, (d'après (89))

(91) F. SCHULZE et H. HANEMANN, 1941, Z.Metallk., 33, 124

92) E.C.W. PERRYMAN, 1950, Met. Ind., 76, 23
1951, 79, 131

93) P. WHITAKER, 1948, J. Inst. Met., 74, 737

94) K.H. LEISE, 1947, Z. Metallk., 38, 111

95) H. BUCKLE, 1955, Cuivre, laitons, alliages, 24, 41

96) M.J. MORONEY, 1960, Facts from figures, Penguin Books

97) N.N. MYULLER et L.I. SOTNIKOVA, 1964, C.A., 61, 5308 f.

98) M. REIG-FRITZ, 1966, C.R. Acad. Sci., 262, 1462

99) H. FORESTIER, 1956, 10° conseil de chimie, Institut international de chimie Solvay, Bruxelles

00) A. CLAUSS, 1962, Thèse (Docteur ès Sciences) Strasbourg

01) B. JAOUL, 1965, Etude de la Plasticité et application aux métaux, Dunod, Paris.

TABLE DES MATIERES

Page

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : CONSIDERATIONS GENERALES 7

A) La surface du solide, l'adsorption physique et ses effets 8

1) La surface du solide 8

a) Les notions de tension superficielle et d'énergie de surface 8

b) La surface réelle 10

c) Conséquences résultant des propriétés particulières de la surface du solide .. 11

2) L'adsorption physique - Ses lois 11

a) L'adsorption physique 12

b) Aspect quantitatif-Isothermes d'adsorption 13

c) Nature des forces entrant en jeu lors de l'adsorption 16

3) Modification de certaines propriétés des solides par adsorption de gaz ou de liquides 17

B) La recristallisation des métaux 21

1) L'écrouissage 21

a) Evolution de la texture 22

b) Aspect énergétique 24

2) La restauration 26

3) La recristallisation 28

a) Nature et formation des germes 29

b) Croissance des nouveaux grains par migration du joint de grain 31

4) Moyens d'étude 32

C) Techniques du vide et du dégazage des surfaces - Purification des gaz 34

1) Techniques du vide et du dégazage des surfaces 34

2) Purification des gaz 35

D) Conclusions du chapitre I 38

Page

CHAPITRE II : INFLUENCE DE L'ADSORPTION PHYSIQUE DES GAZ SUR LE DEBUT DE LA RECRISTALLISATION DES METAUX 39

A) Méthode d'étude et appareillage 41

1) Les rayons X 41
a) Conditions expérimentales 41
b) Considérations théoriques 42

2) Les recuits isothermes 44
a) Les liquides à l'ébullition 44
b) Le thermostat à eau ou à huile 46
c) Le four à température stabilisée 47

3) Traitement préliminaire des échantillons 47

B) Influence des gaz adsorbés sur le début de la recristallisation du zinc 50

1) Le métal étudié 50
2) Conditions expérimentales 50
3) Résultats expérimentaux 51

C) Influence des gaz adsorbés sur la recristallisation des métaux purs 62

1) Le cuivre - Etude à différentes températures 62
a) Le métal étudié - Les conditions expérimentales 62
b) Résultats expérimentaux 63

2) Le fer pur 67

D) Etude comparative 70

1) Définition de la variation relative de durée de recuit 70

2) Résultats 70

E) Conclusions du chapitre II 74

Page

CHAPITRE III : INFLUENCE DES GAZ ADSORBES SUR LA TEMPERATURE DE DEBUT DE RESTAURATION DE LA DURETE SUPERFICIELLE DU CUIVRE PUR 77

A) Méthode d'étude et appareillage 80

1) La microdureté - Le microduromètre REICHERT.. 80

a) La microdureté - Ses lois 80

b) Influence de la texture sur la microdureté 83

c) Le microduromètre REICHERT 87

2) Courbes de restauration de la dureté des métaux 88

3) Recuits isochrones à différentes températures 89

4) Etude micrographique 90

B) Résultats expérimentaux 91

1) Microduretés à différentes profondeurs 91

a) Courbes log P/log d - Méthode de calcul .. 91

α) Mesures 91

β) Méthode de calcul 95

b) Courbes de restauration de la dureté à différentes profondeurs 98

c) Cas particulier du vide 103

2) Influence des gaz adsorbés sur la restauration de la dureté superficielle 108

3) Etude comparative des résultats obtenus par les rayons X et par micrographie 114

a) Rayons X 114

b) Micrographies 116

C) Conclusions du chapitre III 119

Page

CHAPITRE IV : DISCUSSION DES RESULTATS - TENTATIVE D'INTERPRETATION 121

A) Rappel des résultats 122

B) Discussion des résultats 124

C) Tentative d'interprétation 126

CONCLUSIONS GENERALES 131

BIBLIOGRAPHIE 135

Propositions données par la Faculté
ou, éventuellement, seconde Thèse :

" Etude comparative des différentes méthodes de dosage classique, à l'exclusion de l'activation, des métalloïdes dans les métaux réfractaires ".

Strasbourg, le 7 Mars 1968

Le Président du Jury,

signé :

H. FORESTIER

VU et permis d'imprimer

Strasbourg, le 7 Mars 1968

LE DOYEN,

signé :

J.H. VIVIEN